

Struktur und Wechselwirkungen von unterschiedlichen Anisol-Clustern

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Heinke V. Thurn
Kiel, 2016

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Bernd Hartke

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Mai 2016

Zum Druck genehmigt: Kiel, 03. Mai 2016

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Nihil tam difficile est, quin
quaerendo investigari possit.

(Publius Terentius Afer)

Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der nicht-kovalenten Wechselwirkungen in molekularen Clustern und ihre Systematik. Denn obwohl sie in vielen Bereichen der Biologie und der Chemie eine wichtige Rolle spielen, sind die Grundvoraussetzungen, die zu ihnen führen, nicht vollständig bekannt. Um dies zu ändern wurde Anisol, ein Modellsystem für die DNS, mit polaren und unpolaren kleinen aromatischen Systemen als Cluster-Partner versetzt und mittels resonanzverstärkter Multiphotonen-Ionisierung (ReMPI) untersucht. Ziel der Experimente ist ein struktur- und polaritätsabhängiges Verständnis von nicht-kovalenten Wechselwirkungen, sowie eine experimentelle Untersuchung des Direkt-Interaktions-Modells von *Wheeler et al.* [1]

Alle untersuchten Cluster zeigen im ReMPI-Spektrum eine unterschiedlich stark ausgeprägte Rotverschiebung des elektronischen Ursprungs. Die Signale in den Cluster-Spektren sind im Vergleich zu den Monomerspektren deutlich verbreitert, was auf unterschiedliche Strukturisomere zurückgeführt werden konnte, die unterschiedliche Wellenlängen absorbieren. Zur Bestimmung der Geometrien der unterschiedlichen Isomeren wurden quantenmechanische Berechnungen mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, die als Basis zur Simulation der ReMPI-Spektren verwendet wurden.

Die quantenmechanischen Berechnungen zeigen, dass *o*-Xylol eine π -stacking-Struktur annimmt, während alle anderen unpolaren Cluster-Partner, das Phenetol und das Anisoldimer eine CH/ π -Wechselwirkung eingehen. Dabei konnte am Beispiel des Anisol+Toluol-Clusters gezeigt werden, dass geringe Unterschiede in der Anordnung der beiden Cluster-Partner zueinander zu einer vollkommen anderen Absorption im Spektrum führen. Polare Cluster-Partner dagegen zeigen eine starke Tendenz zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen. Die Cluster-Spektren unterscheiden sich nur geringfügig von den Monomerspektren, da die Wasserstoffbrückenbindung nur wenige Molekülschwingungen der Cluster-Partner beeinflusst. Durch Einführen von zusätzlichen unpolaren Substituenten wurde der Einfluss der CH/ π -Wechselwirkung in den polaren Cluster Partnern gestärkt. Dies konnte durch Vergleich des Cluster-Spektrums mit dem des Anisoldimers gezeigt werden.

Für einige Cluster Strukturen der unpolaren Cluster-Partner konnte über die *Birge*-

Sponer-Extrapolation [2] eine Abschätzung der Dissoziationsenergie vorgenommen werden. Diese liegen wie erwartet im Bereich von 900 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} (0,1 eV bis 0,3 eV).

Abstract

The purpose of this work was in understanding non-covalent interactions between molecules. For though they are very important in biology and chemistry their basic requirements are not fully understood. Anisole is a widely spread model for DNA. Therefore it was used to cluster with other small aromatic systems and resonance enhanced multi photon ionisation (ReMPI) was used to analyse the clusters. The main goal of these experiments was to gather information on the dependency of structural and polar properties of non-covalent interactions. Furthermore the direct-interaction-model of *Wheeler et al.* was experimentally verified. [1]

The spectra of all analysed clusters show differently red shifted electronic origins. In comparison with the monomer spectra the peaks are significantly broadened. This is due to different geometrical isomers with different absorption properties. To identify the geometries of the isomers quantum chemical calculations were performed with B3PW91/6-31++g(d,p) level of theory. These calculations were used as a basis for the simulation of REMPI-spectra.

The quantum chemical calculations show a π -stacking structure for *o*-Xylene, for all unpolar cluster partners plus Phenetol and Anisole a CH/ π interaction. Using the example of Anisole+Toluene cluster it was shown that very small differences in the arrangement of both cluster partners lead to a completely different behavior in absorption in the spectra. In contrast, polar cluster partners show a tendency to form hydrogen bonds between oxygen and hydrogen atoms. Compared to the monomer spectra the cluster spectra differ only slightly, because just a few of the vibrations of the cluster partners are affected by the formation of the hydrogen bond. Inserting additional unpolar substituents leads to stronger CH/ π interaction as was shown by comparing the spectra of clusters with the spectrum of the anisole dimer.

The *Birge-Sponer* extrapolation [2] was used to estimate dissociation energies for some structures postulated for unpolar cluster partners. They are in the range of 900 cm^{-1} – 2500 cm^{-1} (0,1 eV – 0,3 eV) as was expected.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abbildungsverzeichnis | XI |
| Tabellenverzeichnis | XVII |
| Abkürzungsverzeichnis | XXII |
| 1. Motivation | 1 |
| 2. Intermolekulare Wechselwirkungen | 5 |
| 2.1. Wechselwirkungen im Cluster | 5 |
| 2.2. Auswirkungen des Clusters auf die Struktur bei aromatischen Systemen | 8 |
| 2.2.1. π -stacking | 9 |
| 2.2.2. Wasserstoffbrückenbindungen | 10 |
| 2.3. Veränderung der Absorptionsfrequenzen | 11 |
| 3. Photoionisationsspektroskopie | 13 |
| 3.1. Grundlagen | 13 |
| 3.2. Mehrphotonenionisierung | 16 |
| 3.3. Resonanzverstärkung | 18 |
| 4. Quantenchemische Rechnungen | 21 |
| 4.1. Grundlagen | 21 |
| 4.2. Wahl der Methode | 23 |
| 4.2.1. <i>Hartree-Fock</i> | 23 |
| 4.2.2. Dichtefunktionaltheorie | 24 |
| 4.2.3. Berechnung der Grundzustände | 25 |
| 4.2.4. Berechnung der angeregten Zustände | 26 |
| 4.3. Simulation von ReMPI-Spektren | 27 |
| 4.3.1. Berechnung von <i>Franck-Condon</i> -Faktoren | 27 |
| 4.3.2. Vorgehensweise zur Simulation der Spektren | 29 |

| | |
|---|-----------|
| 5. Experimentelle Grundlagen | 31 |
| 5.1. Adiabatische Expansion | 31 |
| 5.2. Cluster-Bildung | 34 |
| 5.3. Das Lasersystem | 35 |
| 5.4. Flugzeit-Massenspektrometrie | 37 |
| 5.5. Aufbau des Experiments | 40 |
| 5.5.1. Einfluss des Trägergases auf die Güte der Spektren | 41 |
| 5.5.2. Optimierung der Signalintensität | 43 |
| 6. Ergebnisse | 45 |
| 6.1. Untersuchungen am Modellsystem Anisol | 45 |
| 6.1.1. Untersuchung des isolierten Chromophors Anisol | 46 |
| 6.1.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisoldimer | 48 |
| 6.2. Das Cluster-Verhalten unpolarer Cluster-Partner | 53 |
| 6.2.1. Der Cluster-Partner Toluol | 53 |
| 6.2.1.1. Untersuchung des isolierten Chromophors Toluol | 54 |
| 6.2.1.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+Toluol-Cluster | 55 |
| 6.2.1.3. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens von Toluol | 69 |
| 6.2.2. Die Xylole als Cluster-Partner | 70 |
| 6.2.2.1. Untersuchung des isolierten Chromophors <i>o</i> -Xylol | 70 |
| 6.2.2.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Cluster | 72 |
| 6.2.2.3. Untersuchung des isolierten Chromophors <i>m</i> -Xylol | 80 |
| 6.2.2.4. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+ <i>m</i> -Xylol-Cluster | 83 |
| 6.2.2.5. Untersuchung des isolierten Chromophors <i>p</i> -Xylol | 85 |
| 6.2.2.6. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Cluster | 86 |
| 6.2.2.7. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens der Xylole | 94 |
| 6.2.3. Der Cluster-Partner Mesitylen | 95 |
| 6.2.3.1. Untersuchung des isolierten Chromophors Mesitylen | 95 |
| 6.2.3.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+Mesitylen-Cluster | 97 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 6.2.3.3. | Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens von Mesitylen | 101 |
| 6.2.4. | Abschätzung der Dissoziierungsenergie der Cluster | 102 |
| 6.2.4.1. | Anisol+Toluol-Cluster | 103 |
| 6.2.4.2. | Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Cluster | 105 |
| 6.2.4.3. | Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Cluster | 106 |
| 6.2.4.4. | Zusammenfassung der Abschätzung der Dissoziierungsenergie der Cluster | 108 |
| 6.2.5. | Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens unpolarer Cluster-Partner | 109 |
| 6.3. | Das Cluster-Verhalten polarer Cluster-Partner | 110 |
| 6.3.1. | Der Cluster-Partner Phenetol | 110 |
| 6.3.1.1. | Untersuchung des isolierten Chromophors Phenetol . . | 111 |
| 6.3.1.2. | Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+Phenetol-Cluster | 115 |
| 6.3.1.3. | Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens von Phenetol | 121 |
| 6.3.2. | Die Kresole als Cluster-Partner | 122 |
| 6.3.2.1. | Untersuchung des isolierten Chromophors <i>o</i> -Kresol . . | 122 |
| 6.3.2.2. | Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+ <i>o</i> -Kresol-Cluster | 124 |
| 6.3.2.3. | Untersuchung des isolierten Chromophors <i>m</i> -Kresol . . | 126 |
| 6.3.2.4. | Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster | 128 |
| 6.3.2.5. | Untersuchung des isolierten Chromophors <i>p</i> -Kresol . . | 134 |
| 6.3.2.6. | Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+ <i>p</i> -Kresol-Cluster | 136 |
| 6.3.2.7. | Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens der Kresole . | 137 |
| 6.3.3. | Die Xylenole als Cluster-Partner | 138 |
| 6.3.3.1. | Untersuchung des isolierten Chromophors 2,5-Xylenol . | 138 |
| 6.3.3.2. | Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+2,5-Xylenol-Cluster | 140 |
| 6.3.3.3. | Untersuchung des isolierten Chromophors 2,4-Xylenol . | 142 |
| 6.3.3.4. | Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+2,4-Xylenol-Cluster | 143 |

| | |
|--|------------|
| 6.3.3.5. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens der Xylenole | 147 |
| 6.3.4. Untersuchungen von Cluster-Fragmenten | 147 |
| 6.3.4.1. Abspaltung von 17 Da aus den Kresolisomer-Clustern . | 148 |
| 6.3.4.2. Abspaltung von 2x 15 Da aus dem 2,4-Xylenoldimer . | 151 |
| 6.3.4.3. Zusammenfassung des Verhaltens von Cluster-Fragmenten | 152 |
| 6.3.5. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens polarer Cluster-Partner | 153 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick | 155 |
| Literatur | 161 |
| A. Massenspektren der untersuchten Spezies | 177 |
| B. Zuordnung Anisol | 183 |
| C. Zuordnung Anisoldimer | 185 |
| D. Zuordnung Toluol | 187 |
| E. Zuordnung Anisol+Toluol-Cluster | 189 |
| F. o-Xylol Zuordnung | 207 |
| G. m-Xylol Zuordnung | 213 |
| H. p-Xylol Zuordnung | 215 |
| I. Anisol+p-Xylol-Cluster Zuordnung | 217 |
| J. Mesitylen Zuordnung | 227 |
| K. Zuordnung Phenetol | 233 |
| L. Anisol+Phenetol-Cluster Zuordnung | 243 |
| M. o-Kresol Zuordnung | 247 |
| N. Vergleich o-Kresol-Cluster mit Monomeren | 251 |

| | |
|---|-----|
| O. <i>m</i> -Kresol Zuordnung | 253 |
| P. Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster Zuordnung | 255 |
| Q. <i>p</i> -Kresol Zuordnung | 263 |
| R. 2,5-Xylenol Zuordnung | 267 |
| S. 2,4-Xylenol Zuordnung | 277 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 2.1. Intermolekulare potentielle Energie eines <i>van-der-Waals</i> -Clusters | 7 |
| 2.2. Nicht-kovalente Wechselwirkungen mit aromatischen Systemen | 9 |
| 3.1. Darstellungen verschiedener MPI-Techniken | 14 |
| 3.2. Darstellung des Franck-Condon-Prinzips | 16 |
| 3.3. Darstellung des <i>ladder-switch</i> -Mechanismus. | 20 |
| 4.1. Simulation des Anisol-Spektrums bei unterschiedlichen Temperaturen. . | 30 |
| 5.1. Geschwindigkeitsverteilung einer Edelgasexpansion in einem Molekular- strahl. | 32 |
| 5.2. Funktionsweise eines geskimten Molekularstrahls. | 33 |
| 5.3. Aufbau des verwendeten Lasersystems. | 36 |
| 5.4. Aufbau des ReMPI-Experiments. | 40 |
| 5.5. Vergleich der Trägergase Helium und Argon. | 42 |
| 6.1. Unterschiedliche Wechselwirkungsmöglichkeiten des Anisols im Cluster | 46 |
| 6.2. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Anisol | 47 |
| 6.3. Mittels DFT berechnete Strukturen von Anisol | 47 |
| 6.4. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisoldimers | 48 |
| 6.5. Mittels DFT berechnete Strukturen des Anisol-Dimers | 50 |
| 6.6. Simuliertes Spektrum von Struktur II des Anisoldimers | 52 |
| 6.7. Übersicht der untersuchten unpolaren Cluster-Partner des Anisols . . . | 53 |
| 6.8. Experimentell bestimmte ReMPI-Spektren von Toluol | 54 |
| 6.9. Mittels DFT berechnete Strukturen von Toluol | 55 |
| 6.10. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters | 56 |
| 6.11. Vergleich des Anisol+Toluol-Cluster-Spektrum mit dem des Anisols . . | 57 |
| 6.12. Mittels DFT berechnete Strukturen des Anisol+Toluol-Clusters, Struk- tur I | 58 |
| 6.13. Simuliertes Spektrum von Struktur I des Anisol+Toluol-Clusters | 60 |

| | |
|---|----|
| 6.14. Mittels DFT berechnete Strukturen des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 62 |
| 6.15. Simuliertes Spektrum von Struktur II des Anisol+Toluol-Clusters . . . | 63 |
| 6.16. Mittels DFT berechnete Strukturen des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur III | 66 |
| 6.17. Simuliertes Spektrum der Struktur III des Anisol+Toluol-Clusters . . . | 68 |
| 6.18. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von <i>o</i> -Xylol | 71 |
| 6.19. Mittels DFT berechnete Struktur des <i>o</i> -Xylols | 71 |
| 6.20. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters | 73 |
| 6.21. Vergleich des ReMPI-Spektrums des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters mit Monomer-Spektren | 73 |
| 6.22. Vergleich des Anisoldimer-Spektrums mit dem Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Cluster-Spektrum | 74 |
| 6.23. Mittels DFT berechnete Struktur des Anisol- <i>o</i> -Xylol-Clusters, Struktur I | 75 |
| 6.24. Simuliertes Spektrum von Struktur I des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters . . . | 76 |
| 6.25. Mittels DFT berechnete Struktur des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters, Struktur II | 77 |
| 6.26. Mittels DFT berechnete Struktur des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters, Struktur III | 78 |
| 6.27. Simuliertes Spektrum der Struktur III des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters . . | 79 |
| 6.28. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von <i>m</i> -Xylol | 81 |
| 6.29. Mittels DFT berechnete Strukturen des <i>m</i> -Xylols | 81 |
| 6.30. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>m</i> -Xylol-Clusters | 82 |
| 6.31. Vergleich der Spektren des Anisol+ <i>m</i> -Xylol-Clusters mit Dimerspektren | 83 |
| 6.32. Mittels DFT berechnete Struktur des Anisol+ <i>m</i> -Xylol-Clusters, Struktur I | 85 |
| 6.33. Experimentell bestimmte ReMPI-Spektren von <i>p</i> -Xylol | 87 |
| 6.34. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Cluster | 88 |
| 6.35. Vergleich der Spektren des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters mit Dimerspektren | 89 |
| 6.36. Mittels DFT berechnete Struktur des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Cluster | 90 |
| 6.37. Simuliertes Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters | 91 |
| 6.38. Experimentell bestimmte ReMPI-Spektren von Mesitylen | 95 |

| | |
|--|-----|
| 6.39. Mittels DFT berechnete Struktur von Mesitylen | 97 |
| 6.40. Simulation des Mesitylen-Spektrums | 98 |
| 6.41. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+Mesitylen- Clusters | 99 |
| 6.42. Mittels DFT berechnete Struktur des Anisol+Mesitylen-Clusters | 100 |
| 6.43. Progressionen im Anisol+Toluol-Spektrum | 103 |
| 6.44. Abschätzung der Dissoziierungsenergie aus dem Anisol+Toluol-Spektrum | 104 |
| 6.45. Beteiligte Progression im Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Spektrum | 105 |
| 6.46. Abschätzung der Dissoziierungsenergie aus dem Anisol+ <i>o</i> -Xylol- Spektrum | 106 |
| 6.47. Beteiligte Progression am Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Spektrum | 107 |
| 6.48. Abschätzung der Dissoziierungsenergie aus dem Anisol+ <i>p</i> -Xylol- Spektrum | 107 |
| 6.49. Übersicht der untersuchten polaren Cluster-Partner des Anisols | 111 |
| 6.50. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Phenetol | 112 |
| 6.51. Mittels DFT berechnete Strukturen des Phenetols | 113 |
| 6.52. Simuliertes Spektrum von Phenetol | 114 |
| 6.53. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+Phenetol- Clusters | 115 |
| 6.54. Vergleich des Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrums mit Anisol | 116 |
| 6.55. Vergleiche mit dem Phenetoldimer | 117 |
| 6.56. Mittels DFT berechnete Strukturen des Anisol+Phenetol-Clusters . . . | 119 |
| 6.57. Simuliertes Spektrum vom Anisol+Phenetol-Cluster | 120 |
| 6.58. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von <i>o</i> -Kresol | 123 |
| 6.59. Mittels DFT berechnete Strukturen des <i>o</i> -Kresols | 124 |
| 6.60. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>o</i> -Kresol-Cluster | 125 |
| 6.61. Vergleich des Anisol+ <i>o</i> -Kresol-Clusters mit Anisol | 126 |
| 6.62. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum <i>m</i> -Kresol | 127 |
| 6.63. Mittels DFT berechnete Struktur des <i>m</i> -Kresols | 128 |
| 6.64. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>m</i> -Kresol- Clusters | 129 |
| 6.65. Vergleich des Spektrums des Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Clusters mit dem des Anisols | 130 |

| | |
|--|-----|
| 6.66. Mittels DFT berechnete Strukturen des Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Clusters . . . | 130 |
| 6.67. Vergleich des simulierten Spektrums von Anisol+ <i>m</i> -Kresol | 132 |
| 6.68. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von <i>p</i> -Kresol | 134 |
| 6.69. Mittels DFT berechnete Strukturen des <i>p</i> -Kresols | 135 |
| 6.70. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Kresol- Clusters | 136 |
| 6.71. Vergleich des Spektrums des Anisol+ <i>p</i> -Kresol-Clusters mit Anisol . . . | 137 |
| 6.72. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von 2,5-Xylenol | 139 |
| 6.73. Mittels DFT berechnete Struktur des 2,5-Xylenols | 140 |
| 6.74. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Anisol+2,5-Xylenol- Cluster | 141 |
| 6.75. Vergleich des Spektrums des Anisol+2,5-Xylenol-Clusters mit Anisol . | 142 |
| 6.76. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von 2,4-Xylenol | 143 |
| 6.77. Mittels DFT berechnete Struktur des 2,4-Xylenols | 144 |
| 6.78. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+2,4-Xylenol- Clusters | 144 |
| 6.79. Vergleich des Spektrums des Anisol+2,4-Xylenol-Clusters mit Anisol . | 146 |
| 6.80. Massenspektren der verschiedenen Kresolisomere <i>m/z</i> 216 bei 276 nm . | 149 |
| 6.81. Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Anisol+ <i>p</i> -Kresol- Cluster-17 Da | 150 |
| 6.82. Massenspektrum des zweifachen 15 Da-Verlust aus dem 2,4-Xylenol. . . | 151 |
| 7.1. Vergleich der Rotverschiebungen der Cluster-Partner. | 156 |
| A.1. Massenspektrum von Anisoldimer und von Anisol+Toluol-Cluster . . . | 177 |
| A.2. Massenspektrum von <i>o</i> -Xylol und von Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Cluster | 178 |
| A.3. Massenspektrum von <i>m</i> -Xylol und vom Anisol+ <i>m</i> -Xylol-Cluster | 178 |
| A.4. Massenspektrum von <i>p</i> -Xylol und vom Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Cluster | 179 |
| A.5. Massenspektrum von Mesitylen und vom Anisol+Mesitylen-Cluster . . | 179 |
| A.6. Massenspektrum von Phenetol und vom Anisol+Phenetol-Cluster . . . | 180 |
| A.7. Massenspektrum von <i>o</i> -Kresol und von Anisol+ <i>o</i> -Kresol-Cluster | 180 |
| A.8. Massenspektrum von <i>m</i> -Kresol und vom Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster . . . | 181 |
| A.9. Massenspektrum von <i>p</i> -Kresol und vom Anisol+ <i>p</i> -Kresol-Cluster | 181 |
| A.10. Massenspektrum von 2,5-Xylenol und vom Anisol+2,5-Xylenol-Cluster | 182 |

| | |
|---|-----|
| A.11. Massenspektrum von 2,4-Xylenol und vom Anisol+2,4-Xylenol-Cluster | 182 |
| B.1. Simulation des REMPI-Spektrums von Anisol | 183 |
| C.1. Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für das Anisoldimer | 186 |
| D.1. Simulation des ReMPI-Spektrums von Toluol | 187 |
| E.1. Zugeordnete Normalschwingungen 1-6 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur I | 190 |
| E.2. Zugeordnete Normalschwingungen 7, 22 und 23 für den Anisol+Toluol- Cluster, Struktur I | 191 |
| E.3. Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur II | 201 |
| E.4. Zugeordnete Normalschwingungen 5-8 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur II | 202 |
| E.5. Zugeordnete Normalschwingungen 9, 10 und 12 für den Anisol+Toluol- Cluster, Struktur II | 203 |
| E.6. Zugeordnete Normalschwingungen 1-2 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur III | 205 |
| E.7. Zugeordnete Normalschwingungen 3-5 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur III | 206 |
| F.1. Simulation des REMPI-Spektrums von <i>o</i> -Xylol | 207 |
| F.2. Zugeordnete Normalschwingungen für Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Cluster, Struk- tur I | 210 |
| F.3. Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Cluster, Struktur III | 211 |
| F.4. Zugeordnete Normalschwingungen 17-18 für den Anisol+ <i>o</i> -Xylol- Cluster, Struktur III | 212 |
| G.1. Simulation des <i>m</i> -Xylol-Spektrums | 213 |
| H.1. Simulation des <i>p</i> -Xylol-Spektrums | 215 |
| I.1. Zugeordnete Normalschwingungen für den Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Cluster . . . | 224 |
| I.2. Zugeordnete Normalschwingungen 1,5,7,8 für den Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Cluster | 225 |

| | | |
|------|--|-----|
| I.3. | Zugeordnete Normalschwingungen für den Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Cluster | 226 |
| J.1. | Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für Mesitylen | 229 |
| J.2. | Zugeordnete Normalschwingungen 5,6,9,10 für Mesitylen | 230 |
| J.3. | Zugeordnete Normalschwingungen 11, 12, 14, 15 und 21 für Mesitylen . | 231 |
| K.1. | Zugeordnete Normalschwingungen 1 und 3-5 für <i>gauche</i> -Phenetol . . . | 236 |
| K.2. | Zugeordnete Normalschwingungen 6 und 8-10 für <i>gauche</i> -Phenetol . . . | 237 |
| K.3. | Zugeordnete Normalschwingungen 11-13 und 7 für <i>gauche</i> -Phenetol . . | 238 |
| K.4. | Zugeordnete Normalschwingungen 4-7 für <i>trans</i> -Phenetol | 239 |
| K.5. | Zugeordnete Normalschwingungen 8-11 für <i>trans</i> -Phenetol | 240 |
| K.6. | Zugeordnete Normalschwingungen 12-15 für <i>trans</i> -Phenetol | 241 |
| K.7. | Zugeordnete Normalschwingungen 16, 17, 20 und 21 für <i>trans</i> -Phenetol | 242 |
| L.1. | Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für den Anisol+Phenetol-Cluster | 244 |
| L.2. | Zugeordnete Normalschwingungen 5-6 und 30 und 32 für den Anisol+Phenetol-Cluster | 245 |
| M.1. | Simulation des ReMPI-Spektrums von <i>cis-o</i> -Kresol | 247 |
| O.1. | Simulation des ReMPI-Spektrums von <i>m</i> -Kresol | 253 |
| P.1. | Zugeordnete Normalschwingungen 1-3 und 5 für den Anisol+ <i>m</i> -Kresol- Cluster, Struktur I | 256 |
| P.2. | Zugeordnete Normalschwingungen 6, 7, 10 und 15 für den Anisol+ <i>m</i> - Kresol-Cluster | 258 |
| P.3. | Zugeordnete Normalschwingungen 19, 21, 33 und 36 für den Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster, Struktur I | 260 |
| P.4. | Zugeordnete Normalschwingungen 38 für den Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster | 261 |
| Q.1. | Simulation des ReMPI-Spektrums von <i>p</i> -Kresol | 263 |
| R.1. | Simulation des ReMPI-Spektrums von 2,5-Xylenol | 267 |
| S.1. | Simulation des ReMPI-Spektrums von 2,4-Xylenol | 277 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| B.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisols | 183 |
| B.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisols | 184 |
| C.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisoldimers | 185 |
| D.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Toluols | 187 |
| D.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Toluols | 188 |
| E.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur I | 189 |
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 192 |
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 193 |
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 194 |
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 195 |
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 196 |
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 197 |
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 198 |
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 199 |

| | |
|--|-----|
| E.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II | 200 |
| E.3. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur III | 204 |
| F.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des <i>o</i> -Xylol | 207 |
| F.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des <i>o</i> -Xylol | 208 |
| F.2. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters, Struktur I | 208 |
| F.3. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters, Struktur III | 208 |
| F.3. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>o</i> -Xylol-Clusters, Struktur III | 209 |
| G.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des <i>m</i> -Xylols | 213 |
| G.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des <i>m</i> -Xylols | 214 |
| H.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des <i>p</i> -Xylols | 215 |
| H.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des <i>p</i> -Xylols | 216 |
| I.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters | 217 |
| I.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters | 218 |
| I.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters | 219 |
| I.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters | 220 |

| | |
|---|-----|
| I.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters | 221 |
| I.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters | 222 |
| I.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>p</i> -Xylol-Clusters | 223 |
| J.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Mesitylen | 227 |
| J.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Mesitylen | 228 |
| J.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Mesitylen | 229 |
| K.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum von Phenetol | 233 |
| K.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum von Phenetol | 234 |
| K.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum von Phenetol | 235 |
| L.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum von Anisol+Phenetol-Cluster | 243 |
| M.1. Zuordnung der gemessenen Rotationsbanden der Methylgruppe im <i>trans</i> - <i>o</i> -Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 247 |
| M.2. Zuordnung der gemessenen Banden im <i>cis</i> - <i>o</i> -Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 248 |
| M.2. Zuordnung der gemessenen Banden im <i>cis</i> - <i>o</i> -Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 249 |
| N.1. Vergleich der gemessenen Banden von <i>o</i> -Kresol mit dem Anisol+ <i>o</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 251 |
| N.2. Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+ <i>o</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 252 |

| | |
|---|-----|
| N.3. Vergleich der gemessenen Banden vom Anisoldimer mit dem Anisol+ <i>o</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 252 |
| O.1. Zuordnung der gemessenen Banden im <i>cis-m</i> -Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 253 |
| O.1. Zuordnung der gemessenen Banden im <i>cis-m</i> -Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 254 |
| P.1. Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Clusters, Struktur I | 255 |
| P.2. Vergleich der gemessenen Banden von <i>m</i> -Kresol mit dem Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 256 |
| P.2. Vergleich der gemessenen Banden von <i>m</i> -Kresol mit dem Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 257 |
| P.3. Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 258 |
| P.3. Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 259 |
| P.4. Vergleich der gemessenen Banden von Anisoldimer mit dem Anisol+ <i>m</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 259 |
| Q.1. Zuordnung der gemessenen Banden von <i>p</i> -Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 263 |
| Q.1. Zuordnung der gemessenen Banden von <i>p</i> -Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 264 |
| Q.2. Vergleich der gemessenen Banden von <i>p</i> -Kresol mit dem Anisol+ <i>p</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 264 |
| Q.2. Vergleich der gemessenen Banden von <i>p</i> -Kresol mit dem Anisol+ <i>p</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 265 |
| Q.3. Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+ <i>p</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 265 |
| Q.4. Vergleich der gemessenen Banden von Anisoldimer mit dem Anisol+ <i>p</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 265 |
| Q.4. Vergleich der gemessenen Banden von Anisoldimer mit dem Anisol+ <i>p</i> -Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 266 |

| | |
|--|-----|
| R.1. Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 268 |
| R.1. Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 269 |
| R.1. Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 270 |
| R.1. Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 271 |
| R.1. Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 272 |
| R.2. Vergleich der gemessenen Banden von 2,5-Xylenol mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 273 |
| R.2. Vergleich der gemessenen Banden von 2,5-Xylenol mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 274 |
| R.3. Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 275 |
| R.4. Vergleich der gemessenen Banden vom Anisoldimer mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 275 |
| R.4. Vergleich der gemessenen Banden vom Anisoldimer mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 276 |
| S.1. Zuordnung der gemessenen Banden 2,4-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 277 |
| S.1. Zuordnung der gemessenen Banden 2,4-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 278 |
| S.1. Zuordnung der gemessenen Banden 2,4-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 279 |
| S.2. Vergleich der gemessenen Banden von 2,4-Xylenol mit dem Anisol+2,4-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 280 |
| S.2. Vergleich der gemessenen Banden von 2,4-Xylenol mit dem Anisol+2,4-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 281 |
| S.3. Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+2,4-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 281 |

| | |
|---|-----|
| S.4. Vergleich der gemessenen Banden vom Anisoldimer mit dem Anisol+2,4-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum | 282 |
|---|-----|

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------|---|
| BBO | Beta-Bariumborat-Kristall |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DNS | Desoxyribonukleinsäure |
| HF | Hartree-Fock |
| ICR | Ionenzyklotronresonanz |
| IR | Infrarot |
| KS-Gleichungen | Kohn-Sham-Gleichungen |
| LTP | Tiefemperatur-Plasma-Quelle |
| m/z | Masse zu Ladungsverhältnis |
| MS | Massenspektrometrie |
| MPI | Multiphotonenionisierung |
| Nd:YAG | Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Festkörperlaser |
| Post-SCF | Post self consistent field |
| ReMPI | Resonanzverstärkte Multiphotonen Ionisierung |
| 1c2p-ReMPI | Einfarben-Zweiphotonen-ReMPI |
| 2c2p-ReMPI | Zweifارben-Zweiphotonen-ReMPI |
| TD-DFT | zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie |
| ToF-MS | Flugzeitmassenspektrometer |
| LinToF | Lineares Flugzeitmassenspektrometer |
| ReToF | Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer |
| UV | Ultraviolett |
| vdW | van-der-Waals-Wechselwirkung |
| VIS | <i>visible</i> , sichtbar |

1. Motivation

Nicht-kovalente Wechselwirkungen sind an vielen verschiedenen chemischen und biologischen Prozessen beteiligt. [3–14] Obwohl diese Wechselwirkungen für sich genommen extrem schwach sind, haben sie einen signifikanten Einfluss auf einige Schlüsselprozesse z.B. in der Katalyse [15, 16] und in Protein-DNS-Interaktionen. [14, 17] Experimentelle Untersuchungen zu Protein-Clustern in der Gasphase basieren meistens [18–20] auf den Arbeiten von *Fenn et al.* [21], die biologische Moleküle mittels Elektrospray-Ionisierung zerstörungsfrei in die Gasphase überführten und sie anschließend analysieren konnten. Diese Methode hat mehrere Nachteile: Manche Proteine nehmen in der Gasphase eine andere Struktur an als in Lösung, so dass keine Aussagen über die native Struktur des Proteins getroffen werden können. Außerdem haben einige Moleküle bezüglich der Anlagerung Vorzugsseiten. [22] Dieses Phänomen massenspektrometrisch nachzuweisen ist sehr schwierig. Es können nur Änderungen in der geometrischen Struktur untersucht werden, andere physikalische Eigenschaften, wie z. B. elektronisches Verhalten, lassen sich damit nicht analysieren.

Das Ziel der Forschungen an nicht-kovalenten Bindungen ist, dass Eigenschaften von Makromolekülen vorhergesagt und gezielt Substanzen mit bestimmten Eigenschaften entwickelt werden können. Dazu muss verstanden werden, welche Eigenschaften eines Moleküls welche Art der Interaktionen zwischen Molekülen auslösen, wie genau diese Interaktionen funktionieren und wie man sie in gewünschtem Maße manipulieren kann. [23]

Eine Methode um elektronische Eigenschaften während des Clusters zu untersuchen ist die an Massenspektrometern gekoppelte Spektroskopie. Mit der Resonanzverstärkten-Multiphotonenionisierung (ReMPI) können selektiv sogar Isomere ionisiert und ihre Schwingungs- und Rotationsniveaus im angeregten Zustand untersucht werden. [24, 25] Außer den elektronischen Eigenschaften liefert die ReMPI Informationen über die wirklichen Bindungen zwischen den Molekülen in einem Cluster. Ein durch ReMPI erzeugtes Protein-Schwingungsspektrum würde allerdings keine Informationen zeigen, da die angeregten Zustände der beteiligten Moleküle so nahe beieinander liegen, dass eine kontinuierliche Absorption ohne Feinstruktur zu sehen wäre. Um dieses zu vermeiden, müssen Modellsysteme verwendet werden. Anforderungen an

diese Modellsysteme sind: Absorption im vom eingesetzten Laser erreichbaren Wellenlängenbereich, Möglichkeit des Ausbildens der gleichen nicht-kovalenten Wechselwirkungen wie das modellierte System und wenige Freiheitsgrade um die Interpretation der Spektren zu vereinfachen. Da die DNS-Basen alle über ein aromatisches System verfügen, sollte ein passendes Modellsystem ebenfalls aromatisch sein und der eingesetzte Laser ergibt sich daraus als UV-Laser. Anisol erfüllt alle gegebenen Anforderungen an ein Modellsystem für die DNS, weswegen in dieser Arbeit Anisol-Cluster mit anderen kleinen aromatischen Molekülen untersucht wurden. Dabei wurden sowohl Moleküle mit polaren Substituenten als auch mit unpolaren als Cluster Partner eingesetzt. Um strukturabhängige Einflüsse auf das Clustern zu erhalten, wurden verschiedene Isomere gleicher Substituenten am Aromaten untersucht.

Um die Interaktionen vollständig zu verstehen, genügt es nicht, empirische Studien durchzuführen. Vielmehr wurden zum theoretischen Verständnis Modelle von den Gruppen um *Hunter* [26] und *Wheeler* [1] zu Grunde gelegt. Dabei argumentieren *Hunter et al.* über Elektronendichten im Ringsystem, *Wheeler et al.* über direkte Interaktionen mit durch Substituenten beeinflusste Umgebungen.

Erste experimentelle Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Molekülen wurden an Edelgasen durchgeführt. [27–29] Mit verbesserten quantenmechanischen Berechnungsmethoden zur Unterstützung der Auswertung wurden die untersuchten Systeme größer. Häufig wurden kleine aromatische Systeme, wie Benzol, mit Edelgasatomen oder kleinen Gasmolekülen wie Kohlenstoffdioxid und Ammoniak oder Wasser geclustert. [30–32] Allen untersuchten Clustern ist gemeinsam, dass sie im geclusterten Zustand eine geringere Anregungsenergie benötigen als im ungeclusterten Fall. [25, 28, 29] Je größer die geclusterten Systeme sind, desto mehr Möglichkeiten haben die Partner sich zueinander anzuordnen. Kann der Cluster Partner, wie im Fall der Edelgase und kleinen Gasmolekülen, als Massepunkte angenommen werden, ergeben sich drei mögliche Strukturisomere. Sobald die Komplexierungspartner eine Ausdehnung haben, die gegebenenfalls nicht symmetrisch ist, vervielfältigen sich die Möglichkeiten der ausgebildeten Strukturen, was zu verbreiterten Signalen im Spektrum führt. [25]

Die Clusterbildungs-Dynamik von Toluol wurde zuerst von *Squire et al.* untersucht. [33] Später wurden im ersten ReMPI-Spektrum des Toluoldimers von *Bernstein et al.* zwei verbreiterte Signale im Spektrum gefunden. [34, 35] Diese wurden zwei ver-

schiedenen Strukturisomeren zugeordnet, über deren Geometrie lange keine Auskunft gegeben werden konnte. Das eine Isomer wurde einer π -*stacking*-Struktur zugeordnet, das höher energetische einer CH/ π -Struktur. Eine neuere DFT-Studie zeigt, dass beide Isomere π -*stacking*-Strukturen ausbilden, die mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit gebildet werden. [36, 37] Die Größe der betrachteten Molekül-Cluster führt zu umfangreichen DFT-Berechnungen, die auf Grund der geringen Stabilisierungsenergie der Cluster sehr genau sein müssen. Um die bestehenden Ergebnisse zu überprüfen und die beschreibenden Modelle weiterzuentwickeln sind weitere Untersuchungen an Clustern nötig.

Für die Auswertung der sich ergebenden ReMPI-Spektren wurden in dieser Arbeit DFT-Rechnungen an jeweils drei Strukturvorschlägen pro Cluster Partner im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand durchgeführt. Dabei war eine Struktur vor der Geometrieoptimierung eine π -*stacking*-Struktur, eine wurde über CH/ π -Wechselwirkungen stabilisiert und die dritte über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Anisol-Sauerstoffatom. Nicht alle Strukturvorschläge ergaben Energieminima, so dass nur mit einigen die Berechnungen fortgesetzt wurden. Die berechneten Frequenzen zu den jeweiligen Strukturen wurden verwendet um die ReMPI-Spektren zu simulieren und durch Vergleich mit den experimentell erhaltenen Spektren Hinweise auf die sie erzeugenden geometrischen Strukturen zu erhalten.

2. Intermolekulare Wechselwirkungen

Intermolekulare Wechselwirkungen sind Phänomene, die Moleküle oder Ionen zu einander hinziehen oder voneinander abstoßen. Diese Wechselwirkungen sind sehr unterschiedlich: Die stärksten Anziehungskräfte wirken zwischen Ionen, die schwächsten zwischen Edelgasatomen. [38] Auf Grund ihrer Vielfältigkeit sind die intermolekularen Wechselwirkungen in der Natur allgegenwärtig. Da sie die chemische Reaktivität und Struktur beeinflussen, ist ein Verständnis essentiell um zum Beispiel Vorhersagen für Sekundär- oder Tertiärstrukturen von großen Molekülen, aber auch von Eigenschaften großer Gasmengen treffen zu können. [17, 31, 39–43] Die verschiedenen Arten von intermolekularen Wechselwirkungen können zusammenwirken oder in Konkurrenz auftreten um Moleküle zu stabilisieren. [44] Das prominenteste Beispiel von kooperativen Wechselwirkungen ist die Desoxyribonukleinsäure (DNS). In ihr treten nicht nur Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Basenpaaren auf, sondern auch Dispersionswechselwirkungen zwischen den jeweiligen aromatischen Systemen der Aminosäuren. [40, 45]

Im Folgenden wird auf die verschiedenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen Molekülen und ihre Auswirkungen auf die elektronische Struktur von Clustern eingegangen.

2.1. Wechselwirkungen im Cluster

Schwach gebundene Cluster treten immer dann auf, wenn zwei oder mehr Moleküle mit niedriger kinetischer Energie in der Gasphase durch ihre intermolekulare Anziehung wechselwirken. [39] Am besten untersucht sind Auftreten, Stabilität und weitere Eigenschaften von Clustern von und mit Edelgasen. [28, 29, 32]

Der erste Reaktionsschritt bei der Bildung von Cluster aus Gasen ist geschwindigkeits-

bestimmend, weil ein für die Bildung und Stabilisierung eines Dimers ein drei-Körper-Stoß nötig ist (siehe Gleichung 2.1). [39]



Größeres Clustern erfolgt aufbauend auf Gleichung 2.1 über Zwei-Körper-Stöße. Aus diesem Grund funktioniert die Clusterbildung in einem expandierenden Gas am besten, wenn bereits Dimere vorliegen.

Typische Bindungslängen in nicht-kovalent gebundenen Clustern liegen um 4 Å. [29] Nicht-kovalente Bindungen treten häufig in größeren Systemen auf, in denen die Hauptkette (*Backbone*) oder konkurrierende Interaktionen die Cluster Partner davon abhalten ihre eigentlich präferierte Gleichgewichtsgeometrie einzunehmen. [40] Alle bisher untersuchten Systeme sind daher Modellsysteme, die unter optimalen Bedingungen existieren.

Zur Beschreibung von Wechselwirkungs-Energien zwischen Molekülen wird häufig das *Lennard-Jones-Potential* verwendet. Das *Lennard-Jones-Potential* eines Clusters ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Es setzt sich aus einem repulsiven und einem attraktiven Teil zusammen, wobei letzterer der bindende Teil ist. Dieser Teil kann mittels spektroskopischer Methoden untersucht werden. [28, 29] Die Auswirkungen des Prozesses des Clusters auf die Spektroskopie wird in Kapitel 2.3 beschrieben.

Die Gesamtenergie der Gleichgewichtsgeometrie des Clusters ist sehr gering. Sie setzt sich additiv aus den einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen zusammen (Gleichung 2.2, Abbildung 2.1). [39]

$$E_{vdW} = E_{Monomer,1} + E_{Monomer,2} + E_{ex} + E_{CT} + E_{in} + E_{dis} \quad (2.2)$$

mit

E_{vdW} : *van-der-Waals*-Energie;

$E_{Monomer,i}$: Monomerenergie;

E_{ex} : Austausch-Repulsionsenergie;

E_{CT} : *charge transfer*-Energie;

E_{in} : Induktionsenergie;

E_{dis} : Dispersionsenergie.

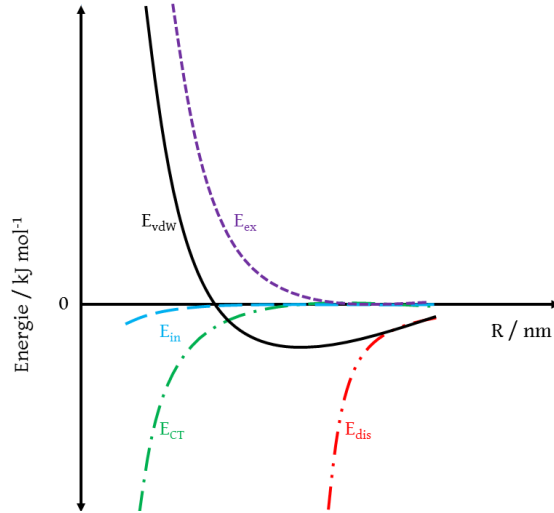


Abb. 2.1.: Intermolekulare potentielle Energie eines *van-der-Waals*-Clusters. Nach *Blaney et al.* [39]. Die resultierende *van-der-Waals*-Energie ist E_{vdW} . Sie besteht aus E_{ex} , E_{in} , E_{CT} und E_{dis} (Austausch-Repulsions-, Induktions-, charge transfer- und Dispersionswechselwirkungen).

Die Energien der Monomere und deren elektrostatische Wechselwirkungen aus eventuellen permanenten elektronischen Momenten sind in $E_{Monomer,i}$ ($i = 1, 2, \dots$) enthalten. Die Austausch-Repulsion, E_{ex} , ist ein repulsiver Beitrag zur Gesamtenergie, der in dem Pauli-Verbot begründet liegt. Kommen die gefüllten Orbitale zweier Cluster Partner einander so nahe, dass sie sich den gleichen Raum teilen müssen, ist dies energetisch ungünstig und führt zur Abstoßung. Die Elektronen eines Atoms können dann mit denen des benachbarten Atoms Plätze tauschen. Durch die Mischung von Wellenfunktionen angeregter Zustände, resultierend aus Konfigurations-Wechselwirkungen, wird die Grundzustands-Wellenfunktion verzerrt, was zu einer Stabilisierung bei großen Abständen führt. Die Gleichgewichtsstruktur ist das Ergebnis des Ausgleichs von diesen repulsiven und attraktiven Kräften, resultierend in der Gesamtenergie, E_{vdW} . E_{in} , E_{CT} und E_{dis} sind Konfigurations-Wechselwirkungen. E_{dis} ist dabei die London-Dispersions Wechselwirkung, die mit r^{-6} korreliert. [39] Die Dispersionswechselwirkung entsteht durch spontan gebildete Multipole in Molekülen. Diese können in anderen Molekülen ohne permanentes Multipolmoment abhängig von deren Polarisierbarkeit weitere

Multipole induzieren. Induziert ein polares Molekül einen Dipol in einem polarisierbaren Molekül, findet zwischen diesen beiden eine attraktive Wechselwirkung statt, E_{in} . Diese Wechselwirkung ist proportional zum induzierenden Dipolmoment. Die *charge transfer*-Wechselwirkung (E_{CT}) bezeichnet eine Ladungsverteilung, bei der die Moleküle ihre Ladung so umverteilen, dass einer der Cluster Partner ein Elektron mehr als der andere zur Verfügung hat. Der Grenzfall ist eine Ionisierung der Moleküle und damit eine ionische Bindungsausbildung. [39]

Da diese Arbeit sich mit Wechselwirkungen zwischen Aromaten beschäftigt, wird die Betrachtung der möglichen Strukturauswirkungen durch das Clustern auf diese beschränkt.

2.2. Auswirkungen des Clusters auf die Struktur bei aromatischen Systemen

Castleman et al. haben für *p*-Xylol festgestellt, dass jede Seite des Rings eine äquivalente Adsorptionsseite ist, die nur ein Argonatom aufnehmen kann. [46] Über große Substituenten können diese äquivalenten Seiten ungleich gemacht werden, so dass eine Seite bevorzugt wird.

Werden größere Cluster Partner als Edelgasatome verwendet, haben die Cluster die in Abbildung 2.2 gezeigten Möglichkeiten sich anzuordnen.

Die Struktur a) ist eine Sandwich- und b) eine parallel verschobene Sandwich-Struktur. Beide werden durch π -*stacking* Wechselwirkungen gebildet. Dabei interagieren die π -Systeme der beiden Cluster Partner miteinander. Auf diese Wechselwirkung wird in Kapitel 2.2.1 genauer eingegangen. Bei den anderen gezeigten Strukturen interagieren jeweils σ -Orbitale mit den π -Bindungen. c) und d) sind ionische Wechselwirkungen, die im Weiteren nicht besprochen werden. e)-h) sind unterschiedliche Arten von XH/ π -Wechselwirkungen, wobei h) eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton des Wassers und dem Ring ausbildet. In Kapitel 2.2.2 werden die Wasserstoffbrückenbindungen genauer erläutert. Werden Substituenten an einen oder beide Cluster Partner angebracht, können sowohl die Substituenten untereinander als auch die Substituenten mit den Ringen interagieren.

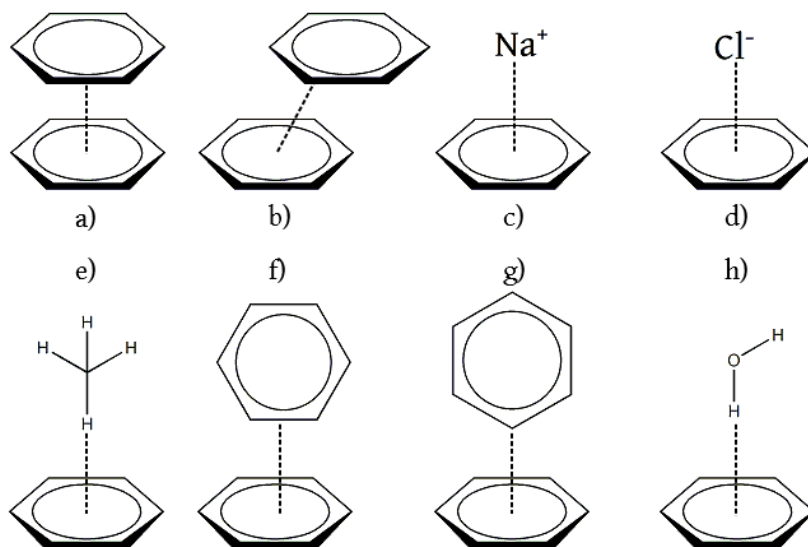


Abb. 2.2.: Nicht-kovalente Wechselwirkungen mit aromatischen Systemen. a) und b) π -stacking-, c) und d) ionische, e-h) XH/ π -Wechselwirkungen.

2.2.1. π -stacking

Die am besten untersuchte Anordnung von zwei aromatischen Systemen, die nicht-kovalent interagieren, sind die π -stacking Systeme. Untersuchungen dazu finden sich zum Beispiel in [1, 17, 23, 26, 30, 40–43, 47–50]. In einem Modell von *Hunter et al.* wird die Stärke der π -stacking Interaktionen durch die Elektronendichte des aromatischen Rings bestimmt. Elektronen schiebende Gruppen hindern danach die Interaktion. Dies geschieht durch die Verstärkung der π -Elektronendichte auf Grund von π -Resonanzeffekten was zu einer verstärkten Repulsion führt. Elektronen ziehende Gruppen dagegen verstärken die Wechselwirkungen aus dem entgegengesetzten Grund. [26, 45] Die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen müssten nach diesem Modell mit komplementären Cluster Partnern auftreten (elektronenreich clustert mit elektronenarm). [26] Dieses Modell ist bei näherer Betrachtung nicht haltbar, da es Beispiele von starken gestapelten elektronenarmen Arenen gibt. [47] Außerdem haben *Wheeler et al.* nachgewiesen, dass Delokalisierung von Elektronen das π -stacking hindert. [17] Werden nicht Benzol-Dimere betrachtet, sondern Substituenten an den Aromaten eingeführt, führt das dazu, dass die π -Resonanzeffekte nahezu aufgehoben werden. Der Substituent interagiert direkt mit dem anderen Ring. [50] Für viele Substituenten gilt, dass sie die Interaktion beeinflussen, unabhängig davon ob sie Elektronen ziehende oder

schiebende Eigenschaften haben, so hat das Benzoldimer nicht die schwächste Wechselwirkung. [48] Stattdessen hängt die Stärke der Interaktionen von der Orientierung des lokalen Dipolmomentes relativ zu dem elektrischen Feld des anderen Rings ab. [48] Nicht einmal die Aromatizität ist für starke π -*stacking*-Interaktionen eine zwingende Voraussetzung. [43, 48]

Die Elektronendichte, die durch Substituenten verändert wird, hat keinen großen Einfluss auf die elektrostatischen Potentiale über dem Ring, weshalb sie auch keinen großen Einfluss auf nicht-kovalente Wechselwirkungen mit dem Ring haben kann. [17] Um Vorhersagen über die Stärke der Wechselwirkungen treffen zu können, muss die lokale Umgebung der Substituenten gleich bleiben. [48] Das bedeutet, dass keine großen Strukturänderungen mit dem Substituenten einhergehen dürfen.

2.2.2. Wasserstoffbrückenbindungen

Laut der *IUPAC*-Definition sind alle attraktiven Wechselwirkungen zwischen einem Wasserstoffatom eines Molekül(fragment)s X–H und einem Atom oder einer Gruppe von Atomen Wasserstoffbrückenbindungen, solange X elektronegativer als Wasserstoff ist. [51] Nach dieser Definition ist die CH-Gruppe der schwächste Wasserstoffdonor (0,5 kcal/mol – 2 kcal/mol)[45], wobei *Morita et al.* die Wechselwirkungen der CH-Gruppe zu den *van-der-Waals* Wechselwirkungen zählen. [52] Durch die *IUPAC*-Definition sind auch Elemente der zweiten Periode des Periodensystems Wasserstoffdonatoren. Freie Elektronenpaare an Sauerstoff und Stickstoffatomen sowie π -Elektronen sind gute Wasserstoff-Akzeptoren.

XH/ π -Wechselwirkungen spielen eine große Rolle bei der Erkennung von Kohlenwasserstoffen durch Proteine. Häufig sind diese Wasserstoffbrückenbindungen gabelförmig. Mit sinkender Hybridisierung von X wird die Wechselwirkung dabei stärker ($sp^3 > sp^2 > sp$). [41, 53, 54] Für XH/ π -Interaktionen ändert sich die Bedeutung von elektrostatischen und Dipersionseffekten für die Gesamtenergie mit der Polarität der Bindung X-H. Die CH/ π -Wechselwirkungen beispielsweise werden häufig als schwache π -Wasserstoffbrückenbindungen bezeichnet. Bei konventionellen Wasserstoffbrückenbindungen sind elektrostatische Effekte dominant, z.B. bei OH/ π -Wechselwirkungen, für CH/ π -Wechselwirkungen dagegen die Dispersion. [41, 43, 52] Je polarer der Cluster Partner, desto sensibler reagiert der Aromat auf unterschiedliche Substituenten im

Ring. Sind die Aromaten mit Elektronen donierenden Gruppen substituiert, können sie besser zwischen den verschiedenen XH/ π -Wechselwirkungen differenzieren. Das bedeutet, dass die Unterschiede in den Gleichgewichtsenergien größer werden und somit die Bindungsstärke stärker schwankt.

Wie bei den π -*stacking*-Verbindungen hindern Elektronendonatoren die Wechselwirkungen, während Elektronen ziehende Substituenten am Ring sie fördern. Anders als in der vereinfachten Abbildung 2.2 gezeigt, interagieren die Cluster Partner nicht mit dem Ringmittelpunkt, sondern sind eher auf den Rand des Cluster Partners ausgerichtet. Werden Substituenten in den XH-donierenden Ring eingeführt, wird die Bindung stabilisiert durch elektrostatische Interaktionen seiner Wasserstoffatome mit der π -Wolke des anderen Rings und durch direkte Interaktionen des Substituenten mit dem Ringsystem.

Van-der-Waals Wechselwirkungen verlängern die Bindungen zwischen den Partnern, während Wasserstoffbrückenbindungen die Abstände reduzieren. [55] Durch die Polarität der Bindungen hat der *charge transfer*-Teil der Energie einen größeren Anteil an der Gesamtenergie des Clusters als bei den *van-der-Waals*-Wechselwirkungen. Dieser Teil resultiert aus Interaktionen des σ -Typs zwischen Protonenakzeptor und -donator. [55] Deshalb sind Wasserstoffbrückenbindungen mit π -Elektronen als Partner deutlich schwächer als mit σ -Partnern (5 kcal/mol vs. 10 kcal/mol). [31]

2.3. Veränderung der Absorptionsfrequenzen

Durch das Clustern wird die elektronische Struktur des Clusters und damit auch die Absorptionsfähigkeit geändert. Die auffälligsten Veränderungen durch das Clustern ergeben sich im elektronischen Ursprung: Dieser wird meistens bathochrom (zu niedrigeren Frequenzen) verschoben. Im Spektrum treten im Bereich vom elektronischen Ursprung bis 200 cm⁻¹ Progressionen auf. [29] Diese Progressionen sind intermolekularen Streck- und Biegeschwingungen zuzuordnen. Sie treten auf, weil durch die Anregung die Monomere größer werden und damit besser zu polarisieren sind, was wiederum Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeit hat (siehe auch Abbildung 3.2). [28] Ist die polare Komponente im Grundzustand nicht die hauptsächliche Komponente der Gesamtenergie und wird über die Anregung die Polarisierung erhöht, kann

es zu Blauverschiebungen im Wellenlängenspektrum kommen. [46]

Je höher die Polarität des Cluster-Moleküls ist, desto größer ist die Rotverschiebung im Vergleich zum elektronischen Ursprung des Monomers und damit die Stabilisierung durch die Anregung. [29] Sehr polare Interaktionen, deren Polarität durch Anregung erhöht wird, führen zu Rotverschiebungen von einigen 100 Wellenzahlen. [46] Die Rotverschiebung des Clusters von Aromaten+Argon liegt dagegen typischerweise im Bereich von 30 cm^{-1} . [46] Die Verschiebungen während der elektronischen Anregung kommen daher, dass sowohl die repulsiven als auch die attraktiven Kräfte stärker werden. Induktionsenergien werden fast komplett durch Austausch-Repulsions-Wechselwirkungen ausgelöscht. [56] Der größte Teil der bathochromen Verschiebung resultiert aus der Änderung der Dispersionsenergie, die aus der Elektronenkorrelation entstammt. [29, 46, 56]

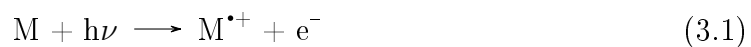
3. Photoionisationsspektroskopie

Entwicklungen in der photoneninduzierten Ionisierung und deren Kopplung an Massenspektrometer haben neue Wege für die zweidimensionale Massenspektrometrie eröffnet. [57, 58] Eine Methode der Photoionisationsspektroskopie ist die resonanzverstärkte Multiphotonenionisierung. Sie wird verwendet um selektiv aus einem Gemisch von Substanzen, z.B. in Abgasuntersuchungen, Analyten weich zu ionisieren und empfindlich nachzuweisen. [59, 60] Außerdem kann damit die elektronische Struktur von kleinen aromatischen Molekülen und Biomolekülen untersucht werden. [13, 61]

Im Folgenden werden die Grundlagen der Einphotonen-Ionisierung erläutert. Weiterhin wird auf die Mehrphotonenionisierung und auf die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisierung eingegangen.

3.1. Grundlagen

Neutrale Moleküle können mittels Licht ionisiert werden. Ein Photon schlägt aus dem Molekül ein Elektron heraus (siehe Gleichung 3.1 und Abbildung 3.1a). Wenn die Energie des eingestrahnten Photons ($h \cdot \nu$) genau der Energiedifferenz (ΔE) zwischen dem Grundzustand und dem ionisierten Zustand entspricht ($\Delta E = h \cdot \nu$) wird ein Elektron freigesetzt. Dieser Zusammenhang ist als *Bohr-Einstein*-Beziehung bekannt. [62]



Es gibt zwei gängige Methoden der Photoionisationsspektroskopie: Einerseits die Spektroskopie mittels festfrequenter Strahlungsquelle (z.B. Helium-Lampe), andererseits die Spektroskopie mit durchstimmbaren Lichtquellen wie z.B. einige Laser.

Bei der Ionisierung mittels einer Helium-Lampe werden Photonen mit einer Energie von 21 eV emittiert. Da typische Ionisierungsenergien zwischen 7 eV – 14 eV liegen,

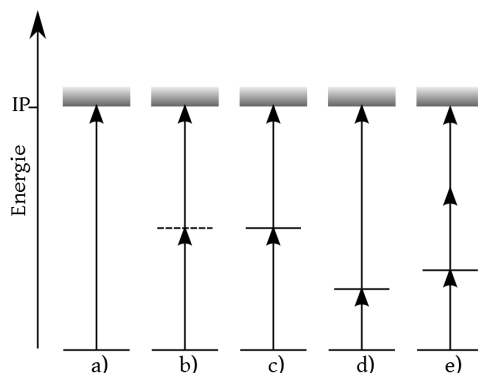


Abb. 3.1.: Darstellungen verschiedener MPI-Techniken. a) Einphotonen-Anregung, b) $1c2p-(1+1)$ -MPI, c) $1c2p-(1+1)$ -ReMPI (Einfarben-Zweiphotonen), d) $2c2p-(1+1')$ -ReMPI, e) $1c3p-(1+2)$ -ReMPI. Die Pfeile geben die einstrahlte Wellenlänge wieder. Die gestrichelte Linie zeigt einen virtuellen Zustand, die durchgezogenen Linien einen resonanten.

reicht diese Energie aus um die Analyten zu ionisieren. Die überschüssige Energie wird über strahlende, nicht-strahlende oder dissoziative Übergänge im Ion umverteilt. Die entstehenden Ionen sind hochangeregt.

Die zweite genannte Spektroskopiemethode kam durch die Entwicklung von Lasern auf. Erst durch diese war es technisch möglich die nötige Strahlungsdichte zu erzeugen und somit Mehrphotonenprozesse zu ermöglichen.

Durch Einstrahlung eines Photons und Anregung eines Elektrons muss sich die Drehimpulsquantenzahl ändern ($\Delta \Lambda = \pm 1$). Ein Photon hat einen Spin von ± 1 . Nach der Drehimpulserhaltung muss durch die Anregung auch der Drehimpuls des Photons auf das Molekül übertragen werden. Dies führt zu einer Änderung des Gesamtbahndrehimpulses.

Während des elektronischen Übergangs darf sich die Multiplizität des Systems nicht ändern. Der Spin des Elektrons muss also erhalten bleiben (Spin-Verbot).

Neben dem Spin-Verbot und der Drehimpulserhaltung gibt es eine weitere Auswahlregel: das *Laporte*-Verbot. Dabei muss sich die Parität der Zustände während eines Überganges ändern. Für zentrosymmetrische Moleküle muss ein Symmetriewechsel zwischen gerade und ungerade stattfinden, damit der elektronische Übergang erlaubt ist. [63]

Prinzipiell haben elektronische Übergänge keine Auswahlregeln für ν . Es ist dennoch möglich die auftretenden Banden auf Grund des *Boltzmann*faktors und des *Franck-Condon*-Prinzips vorherzusagen. Der *Boltzmann*faktor ist der Quotient der Besetzungsdichte im angeregten Zustand und im Grundzustand. Für elektronische Zustände ist er sehr klein ($10^{-70} - 10^{-40}$), deshalb ist bei Normalbedingungen nur der elektronische Grundzustand und darin der niedrigste Schwingungszustand (*Boltzmann*faktor 10^{-5} [64]) besetzt. Trotzdem haben die Linien von Anregungen in höhere Schwingungszustände (Schwingungsprogression) nicht alle die gleiche Intensität. Die Intensitätsunterschiede können mit dem *Franck-Condon*-Prinzip erklärt werden (siehe Abbildung 3.2).

In Abbildung 3.2 ist ein anharmonisches Potential sowohl im Grund- als auch im ersten angeregten elektronischen Zustand gezeigt. Jeder elektronische Zustand hat mehrere Schwingungszustände. In der Abbildung sind der Übersichtlichkeit halber im Grundzustand nur der Schwingungsgrundzustand und im ersten angeregten Zustand, S_1 , nur die ersten vier Schwingungszustände gezeigt, jeweils mit den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen. Das *Franck-Condon*-Prinzip besagt, dass die größte Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen demjenigen Schwingungszustand im Grundzustand und dem Schwingungszustand im angeregten Zustand besteht, der die größte Übereinstimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit dem Grundzustand hat (in Abbildung 3.2 ist es der Übergang zwischen $\nu'' = 0$ und $\nu' = 1$). Der Elektronenübergang erfolgt überwiegend vertikal unter Beibehaltung des Kernabstandes. Es sind - wegen der endlichen Ausdehnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten - mit niedrigerer Wahrscheinlichkeit Übergänge in andere Schwingungszustände möglich. Dies kann zu Progressionen im Spektrum führen.

Die Gleichgewichtsabstände der Kerne verschieben sich erst nach dem elektronischen Übergang. Dabei kann die Verschiebung sowohl zu niedrigeren als auch, so wie gezeigt, zu höheren Gleichgewichtsabständen führen. Nur wenn sich die Gleichgewichtsgeometrie kaum ändert, ist der 0-0-Übergang im Spektrum der intensivste. Dieser Fall wird auch „Vorzugsregel“ oder „propensity rule“ genannt. [65] In den meisten Fällen wird durch die elektronische Anregung die Bindung gelockert, der Gleichgewichtsabstand wird demnach größer.

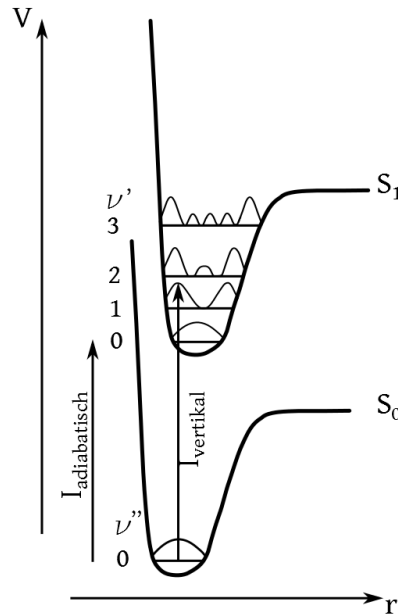


Abb. 3.2.: Darstellung des wahrscheinlichsten Übergangs vom elektronischen Grundzustand (S_0) in den ersten angeregten Zustand (S_1). Der wahrscheinlichste Übergang, I_{vertikal} , findet zwischen dem schwingungslosen Zustand ($\nu'' = 0$) von S_0 und dem ersten schwingungsangeregten Zustand ($\nu' = 1$) des S_1 statt. Der adiabatische Übergang, $I_{\text{adiabatisch}}$ findet ohne Schwingungsanregung statt. Aufgetragen ist das Morsepotential V von zwei Zuständen gegen den Kernabstand r .

3.2. Mehrphotonenionisierung

Die Ionisierungsenergien vieler aromatischer Moleküle liegen im Vakuumultravioletten-Bereich (124 eV – 6,2 eV [66]) des elektromagnetischen Spektrums. Benzol hat zum Beispiel eine Ionisierungsenergie von 9,2 eV. [67] Eine Strahlung dieser Energie zu erzeugen bedeutet einigen apparativen Aufwand. Durch Multiphotonenionisierung (MPI) ist es möglich Moleküle in anderen, leichter zugänglichen Wellenlängenbereichen wie UV (200 nm – 380 nm) und Vis (380 nm – 700 nm) zu untersuchen.

Eine gleichzeitige Absorption von mehreren Photonen ist unwahrscheinlicher als eine Einphotonen-Absorption, weil der Wirkungsquerschnitt kleiner ist. Für eine ausreichende Ionenausbeute sind hohe Strahlungsintensitäten, wie sie ein Laser generiert, nötig. Die Energie muss nicht der *Bohr-Einstein*-Beziehung entsprechen wie bei der Einphotonen-Ionisierung, sondern alle eingestrahlten Photonen müssen mit der entsprechenden Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen übereinstimmen (Gleichung 3.2). [62]

$$\Delta E = n h \nu \quad (3.2)$$

1931 wurde diese Möglichkeit der Ionisierung bereits postuliert [68], jedoch konnte sie erst mit der Erfindung von gepulsten Lasern Mitte der 1960er Jahre realisiert werden. Dabei sind Laserleistungsdichten von $1 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ nötig. [63, 69, 70] Die Laserpulse müssen kürzer sein als die Lebensdauern der angeregten Zustände, damit die Photonen sich akkumulieren können. Durch die hohe Photonen-Flussdichte ist die Ionisierung so wahrscheinlich, dass sie mit einer zustandsunabhängigen Rate stattfindet. Die Intensitäten in MPI-Spektren können deshalb nicht einfach proportional zur Besetzung des absorbierenden Zustandes angesehen werden, sondern werden vom *Franck-Condon*-Prinzip bestimmt (Abbildung 3.2).

Die Auswahlregeln bei Mehrphotonenionisierungen sind anders als bei der Einphotonen-Ionisierung. [63] Entscheidend ist nicht die Änderung des Dipolmomentes, sondern das Totalsymmetrische der Übergangsamplitude (Gleichung 3.3).

$$\langle \psi_f | T_q^k(\hat{O}) | \psi_i \rangle \quad (3.3)$$

Hierbei sind ψ_f und ψ_i die Wellenfunktionen des End- und Initialzustandes, während $T_q^k(\hat{O})$ den q -ten Teil des sphärischen Tensors (k) des Multiphotonen Übergangsoperators (\hat{O}) darstellt. Für Einfarben-Zweiphotonen-Prozesse (1c2p, wie in Abbildung 3.1b zu sehen) führen entweder die geraden oder die ungeraden Tensoren zum Übergang, d.h. k muss 0 oder 2 sein. [63]

Aus dieser Bedingung folgen andere Auswahlregeln für den Übergang. Der Gesamtbahndrehimpuls muss durch die Drehimpulserhaltung von zwei Photonen $\Delta \Lambda = 0, \pm 2$ sein. Außerdem sind die Übergänge in gleiche Paritäten erlaubt. Das Spin-Verbot dagegen bleibt bestehen.

Bei der Mehrphotonenionisierung wird zwischen nicht-resonanter und resonanter Anregung unterschieden. Letztere wird im Unterkapitel 3.3 näher beschrieben. Die nicht-resonante Mehrphotonenionisierung findet in mindestens zwei Stufen statt. Mit dem ersten Photon wird ein virtueller Zustand erreicht. Dieser hat nur eine sehr kurze Lebensdauer ($1 \cdot 10^{-15}$ s, [71]) und existiert nur in der Wechselwirkung mit dem Photon. Durch die kurze Lebensdauer ist der virtuelle Zustand energetisch unscharf (*Heisenberg'sche* Unschärferelation). Das zweite Photon muss quasi gleichzeitig mit dem ersten eintreffen und genügend Energie übertragen, damit die Ionisierungsenergie überschritten wird. Die Absorption in die virtuellen Zustände ist nicht selektiv, da keine speziellen Eigenschaften der zu untersuchenden Moleküle angeregt werden.

3.3. Resonanzverstärkung

Die Resonanzverstärkte-Multiphotonenionisierung (ReMPI) ist eine Methode zur Untersuchung von elektronisch angeregten Zuständen. Die meist genutzte ReMPI ist ein Zweiphotonenprozess (Abbildung 3.1c und d). Das Molekül wird wie in Abbildung 3.1c mit einem Lichtquant $h\nu$ von $S_1 \leftarrow S_0$ angeregt. Mit einem zweiten Lichtquant wird das Molekül ionisiert.

Es gibt die Möglichkeit ReMPI als Einfarben oder Zweifarben-Experiment (Abbildung 3.1d) durchzuführen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Methoden ist die Anzahl an eingesetzten Strahlungsquellen. Bei Einfarben-ReMPI hat das zweite eingestrahlte Lichtquant die gleiche Energie wie das erste, da nur eine Strahlenquelle eingesetzt wird. Bei der Zweifarben-ReMPI dagegen hat das zweite Lichtquant eine andere Energie. Mittels Zweifarben-ReMPI können Ionisierungsenergien sehr genau bestimmt werden. In Abbildung 3.1e ist eine weitere ReMPI-Methode gezeigt. Dabei werden drei Photonen mit einer Wellenlänge eingestrahlt (1c3p). Es ist hingegen unerheblich, nach welchem Photon der resonante Zustand erreicht wird. Die Auswahlregeln der 1c3p-ReMPI ähneln denen der Einphotonen-Ionisierung (siehe [63]).

Wird der Anregungslaser durch die Wellenlängen durchgestimmt, steigt die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang an, wenn die Photonenenergie resonant mit einem realen Zwischenzustand ist. Das Überlappungsintegral der Wellenfunktionen und die Oszillatorstärke sind dann größer. Die Lebensdauer eines realen Zustandes beträgt

$1 \cdot 10^{-8}$ s bis $1 \cdot 10^{-6}$ s (Laserleistungsdichte von $1 \cdot 10^6$ W/cm²). [72, 73] Im Gegensatz zur MPI muss bei ReMPI die Absorption des zweiten Photons nicht im gleichen Laserpuls stattfinden wie die des ersten. Auf Grund der langen Lebensdauer des angeregten Zustandes kann sie mit dem nächsten Laserpuls erfolgen. Die einzelnen Schwingungs- und Rotationsniveaus können untersucht und deren Anregungsenergien bestimmt werden.

Die wichtigste Eigenschaft von ReMPI ist die Molekülspezifität. [63, 74–76] In einem Gemisch können einzelne Moleküle auch in Spuren selektiv nachgewiesen werden. Da ReMPI eine sehr weiche Methode ist, werden vorrangig $M^{\bullet+}$ gebildet. Ist die Photondichte niedrig genug, werden nur die Valenzelektronen angeregt. Mit einer genügend großen Photondichte kann das Molekül dagegen dissoziieren, wenn das Ion weitere Photonen absorbiert. [77, 78]

In Abbildung 3.3 ist das *ladder-switch*-Modell [77, 79] gezeigt. Es erklärt das Auftreten von Fragmentationen bei großen Photondichten: Ein Molekül wird mittels eines Photons angeregt, ein zweites ionisiert es. Wenn die Photondichte hoch genug ist, kann das Molekülion weitere Photonen absorbieren. Sobald die interne Energie des Molekülions die Energie eines Fragmentierungsweges überschreitet, können Fragmentationen generiert werden. Die Fragmentationen können selbst weitere Photonen absorbieren, angeregt werden und zu weiteren Fragmentierungen führen. [77, 79]

Für Proben unbekannter Zusammensetzung ist ReMPI nicht geeignet, weil z.B. isobare Moleküle nicht getrennt werden können und somit die Schwingungsspektren überlagert sein können. Dies würde zu falsch positiven Ergebnissen führen. Die Bestimmung der Probenzusammensetzung muss anderweitig geschehen, damit anschließend die Vorteile der ReMPI eingesetzt werden können.

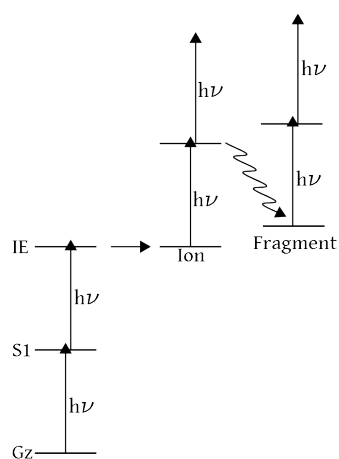


Abb. 3.3.: Darstellung des *ladder-switch*-Mechanismus. Absorbiert das Ion weitere Photonen kann ein Fragmentierungsweg erschlossen werden. Das gebildete Fragment kann weitere Photonen aufnehmen. Nach *Grotemeyer et al.* [79] .

4. Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Berechnungen werden für Vorhersagen von Eigenschaften atomarer und molekularer Systeme verwendet. Basierend auf den fundamentalen Gesetzen der Quantenmechanik werden eine Vielzahl von mathematischen Transformationen und Näherungen, wie zum Beispiel die *Born-Oppenheimer*-Näherung, zur Lösung der Fundamentalgleichungen durchgeführt.

4.1. Grundlagen

Die Quantenmechanik erklärt die Partikel- und Welleneigenschaften von Materie. Um diese zu beschreiben wird die *Schrödinger*-Gleichung verwendet. Für die Berechnungen der Grundzustände ist die zeitunabhängige *Schrödinger*-Gleichung ausreichend (4.2). [80, 81]

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(\vec{r}, R) \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right) \psi(\vec{r}, R) = E\psi(\vec{r}, R) \quad (4.2)$$

In dieser Formel ist \hat{H} der *Hamiltonoperator* für ein System, das mit der Wellenfunktion ψ , den Kern-Koordinaten R und den Elektron-Koordinaten r beschrieben wird. E ist der Energieeigenwert des Partikels, h die *Planck*-Konstante, m die Masse des Partikels, ∇ der Ableitungsoperator nach dem Ort und V das Potentialfeld, in dem sich der Partikel bewegt.

Für ein Molekül wird Gleichung 4.2 kompliziert, da sie eine Funktion der Koordinaten aller Partikel, der Positionen der Elektronen und der Kerne in dem betrachteten System darstellt. Gleichung 4.2 hat eine Vielzahl von Lösungen, [80] wobei die Lösung mit der niedrigsten Energie Grundzustand genannt wird. Für große Kerne ist Gleichung 4.2 ungenau.

Der *Hamiltonoperator* setzt sich aus dem Term für kinetische Energie (T) und dem Term für potenzielle Energie (V) zusammen (Gleichung 4.3).

$$\hat{H} = T + V, \text{ wobei} \quad (4.3)$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \nabla^2 \text{ und} \quad (4.4)$$

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (4.5)$$

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_i^{\text{Elektronen}} \sum_I^{\text{Kerne}} \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^{\text{Elektronen}} \sum_{j < i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{\text{Kerne}} \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \right) \quad (4.6)$$

Die kinetische Energie, T , ist eine Summe der ∇^2 (zweite Ableitung nach dem Ort) über alle Partikel, k , im Molekül (Gleichung 4.4). In Gleichung 4.5 ist die potenzielle Energiezusammensetzung gezeigt. Dabei wird die *Coulomb*-Abstoßung zwischen jedem Paar geladener Teilchen berücksichtigt mit Δr_{jk} als Abstand zwischen den beiden Teilchen und e_j und e_k als deren Ladung. Die Ladung eines Elektrons ist $-e$, die eines Kerns Z_e , wobei Z die Atomzahl des betreffenden Atoms ist (Gleichung 4.6). Die drei Terme von Gleichung 4.6 geben die Anziehung zwischen Elektronen und Kernen, die Elektronen-Elektronen- und Kern-Kern-Repulsion an.

Für Mehrelektronensysteme ist die *Schrödinger*-Gleichung nur noch näherungsweise zu lösen. Zur Vereinfachung wird die *Born-Oppenheimer*-Näherung angewendet. [82] Dabei werden die Bewegungen der Kerne und der Elektronen auf Grund ihrer hohen Massendifferenz getrennt. Elektronen reagieren sofort auf Änderungen in der Kernposition, während Kerne sich so langsam bewegen, dass sie für Elektronen starr wirken. Die Elektronenverteilung hängt von der Position der Kerne ab, weshalb Elektronenbewegungen in einem Feld von starren Kernen beschrieben werden können. Der *Hamiltonoperator* kann daher in zwei unabhängige Teile geteilt werden, wobei der elektronische Teil die kinetische Energie der Kerne nicht berücksichtigt (Gleichung 4.7). [82]

$$\hat{H}_{elek} \psi_{elek}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{eff}(\vec{R}) \psi_{elek}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.7)$$

Wird Gleichung 4.7 gelöst, ergibt sich die effektive Kernpotenzial-Funktion E_{eff} , die von den Kernkoordinaten abhängt und die Potenzialfläche für das System beschreibt.

Für den Kern-*Hamilton*-Operator (Gleichung 4.8) wird dementsprechend auch E_{eff} verwendet.

$$\hat{H}_{Kern} = T_{Kern}(\vec{R}) + E_{eff}(\vec{R}) \quad (4.8)$$

Um Schwingungsspektren von Molekülen vorherzusagen ist es nötig die Kern-*Schrödinger*-Gleichung zu lösen, denn sie beschreibt die Schwingungs-, Rotations- und Translations-Zustände der Kerne.

4.2. Wahl der Methode

Eine genaue Lösung der *Schrödinger*-Gleichung ist nur für einfache Systeme möglich. [83] Um ein Mehrteilchensystem zu lösen werden für die nötigen Näherungen zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt.

Semiempirische Methoden vereinfachen die *Schrödinger*-Gleichung durch experimentell bestimmte Parameter. Da diese Methoden ihren Fokus auf einfache organische Moleküle legen, sind diese auch sehr gut parametrisiert und kalibriert. Für große Systeme sind sie als erster Schritt zur Reduktion der zur Lösung der *Schrödinger*-Gleichung benötigten Rechenkapazitäten anzusehen. Bei Wasserstoffbrückenbindungen stoßen diese Methoden schnell an ihre Grenzen. Für den Einsatz in dieser Arbeit sind sie deshalb nicht einzusetzen.

Der zweite Ansatz zur Lösung der *Schrödinger*-Gleichung sind *ab initio* Methoden. Diese verwenden, je nach Methode, unterschiedliche Näherungen und Vereinfachungen um die *Schrödinger*-Gleichung quantenmechanisch zu lösen. Die *ab initio* Methoden lassen sich in zwei Unterkategorien einteilen: *Hartree-Fock*-Methode (HF) und die darauf aufbauenden Elektronen-Korrelations-Methoden (Post-SCF, *post self consistent field*) und Dichtefunktionaltheorie-Methoden (DFT).

4.2.1. *Hartree-Fock*

Bei der *Hartree-Fock*-Methode wird das gesamte System durch eine einzige *Slater*-Determinante (siehe Gleichung 4.10) beschrieben. Grundlegend für die HF Methodik

ist die *Born-Oppenheimer*-Näherung. Außerdem wird die Bewegung eines Elektrons in einem gemittelten Feld der restlichen Elektronen betrachtet. Eine weitere Näherung ist die Betrachtung der Wellenfunktion als Produkt von Molekülorbitalen, ϕ (Gleichung 4.9). [83]

$$\psi(\vec{r}) = \prod_n \phi_n(\vec{r}_n) \quad (4.9)$$

Allerdings ist diese Wellenfunktion nicht antisymmetrisch. Um dieses zu kompensieren, wird eine Matrix der möglichen Molekülorbitale aufgestellt und bei diesen der Spin (α und β) der einzelnen Elektronen berücksichtigt (Gleichung 4.10). [27]

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_1(\vec{r}_n)\beta(n) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (4.10)$$

Jede Zeile repräsentiert alle möglichen Elektronen und Orbital-Spin Kombinationen. Diese Notation heißt *Slater*-Determinante. Es werden alle Elektronen gleich behandelt, die Wellenfunktion ist antisymmetrisch und das Pauli-Prinzip ist erfüllt. Die *Slater*-Determinante wird nach dem Variationsprinzip gelöst. Die Koeffizienten der Linearkombinationen werden geschätzt, dann die Energien und Koeffizienten berechnet. Dieser Prozess wird so lange wiederholt, bis eine Konvergenz eintritt.

Die HF-Methode berücksichtigt keine Effekte von Elektronenkorrelationen. Dies führt dazu, dass Berechnungen von Bindungsbrüchen oder Reaktionsenergien ungenau werden. Deshalb wurde bei den Post-SCF-Methoden die Wechselwirkung zwischen Elektronen mit eingeschlossen. Dies wird zum Beispiel über die Beschreibung der Wellenfunktion durch Linearkombinationen von mehreren Determinanten, die virtuelle Orbitale beschreiben, realisiert (Elektronen-Korrelations-Methode).

4.2.2. Dichtefunktionaltheorie

Dichtefunktionaltheorie-Methoden werden immer häufiger eingesetzt. [84] Mit nur einem geringen Mehraufwand an Rechenkapazität werden deutlich genauere Ergebnisse

als mit den HF-Methoden erzielt. *Thomas* und *Fermi* haben eine Methode entwickelt, die nur auf der Elektronendichte basiert. [85] *Hohenberg* und *Kohn* haben erkannt, dass es für jeden Zustand nur eine Elektronendichteverteilung gibt und dass die Dichte mit dem externen Potential direkt korreliert. Nach *Kohn* und *Sham* können die einzelnen Funktionale der elektronischen Energie in Komponenten aufgeteilt werden, die einzeln berechnet werden: kinetische Energie, Elektronen-Kern-Interaktionen, *Coulomb*-Abstoßung, Austauschenergien und Elektronen-Elektronen-Interaktionen. [86, 87] Werden diese Komponenten minimiert, ergibt sich ein Set von Orbitalen, die sogenannten KS-Gleichungen (*Kohn-Sham*-Gleichungen [86, 87]). Diese Gleichungen ähneln der *Slater*-Determinante. Der Unterschied ist, dass nur die Austauschenergien geschätzt werden müssen, Orbitale und ihre kinetische Energie können exakt berechnet werden.

Die Unterschiede der verfügbaren DFT-Methoden liegen in der Näherung zur Ermittlung der Austauschenergien. In dieser Arbeit wurde ein Hybrid-Funktional, B3PW91, verwendet. [88] Dabei wird ein Teil der Austauschenergie mit der *Hartree-Fock*-Methode genau berechnet und mit der Information über den Gradienten der Elektronendichte an jedem Punkt verbunden. In den meisten Veröffentlichungen wird mit dem *Becker drei Parameter Hybrid Funktional*, B3LYP, gerechnet. B3PW91 baut auf diesem auf, er definiert das Funktional mit einer nicht-lokalen Korrelation von *Perdew* und *Wang*. Im Gegensatz zum B3LYP-Funktional wurden sowohl Ergebnisse für Dispersions-Wechselwirkungen als auch für Wasserstoffbrückenbindungen mit diesem Funktional erzielt. [89, 90] Für größere Systeme sind die benötigten Rechenkapazitäten gegenüber B3LYP deutlich reduziert. [84, 91, 92]

4.2.3. Berechnung der Grundzustände

Für die Berechnung der Strukturen der Cluster im Grundzustand wurden Ausgangsgeometrien mit der B3PW91-Methode optimiert. Dabei wurde diese mit polarisierten Basissätzen und diffusen Funktionen für s- und p-Orbitale erweitert. Die Strukturen wurden im Grundzustand optimiert und die Ergebnisse mittels Frequenzrechnung verifiziert. Wenn die ermittelte Struktur kein Energieminimum in der Potentialhyperfläche der Moleküle wäre, würde sich dieses in der Frequenzrechnung durch eine negative Frequenz bemerkbar machen. Die Berechnung der Energieminima findet über

die Ableitungen der Hyperfläche statt. Mit wachsender Zahl an Kernen steigt auch die Möglichkeit für lokale Minima an. Negative Frequenzen zeigen einen Sattelpunkt, also einen Übergangszustand in der Potentialhyperfläche. Entlang der Normalmode mit der negativen Frequenz wird die Bindung gebrochen. Ergab die Berechnung negative Frequenzen, wurde die Ausgangsgeometrie entlang der Mode mit der negativen Frequenz ausgelenkt und eine erneute Geometrieoptimierung sowie Frequenzrechnung durchgeführt. Erst wenn ein Energieminimum gefunden wurde, konnte diese Struktur als Startgeometrie für den angeregten Zustand verwendet werden.

4.2.4. Berechnung der angeregten Zustände

Berechnungen von angeregten elektronischen Zuständen funktionieren nicht wie die Berechnung der Grundzustände. Im Grundzustand wird davon ausgegangen, dass der Zustand mit einer *Slater*-Determinante beschrieben werden kann. Im angeregten Zustand ist dies nicht mehr möglich. Für kleine Moleküle ist die Methode *Configuration-Interaction-Singles* (CIS) gut geeignet. Für größere Systeme, wie den hier untersuchten Clustern, bietet sich die zeitabhängige DFT (TD-DFT) an. Sie basiert darauf, dass für einen gegebenen Ausgangszustand die zeitabhängige Elektronendichte ein eindeutiges Funktional des äußeren zeitabhängigen Potentials ist (*Runge-Gross*-Theorem). [93] Hierbei ist es möglich, externe Potentiale wie eine Störung durch ein oszillierendes elektrisches Feld mit einzubeziehen. Das Problem bei der Beschreibung des Zustands ist das zeitabhängige *Kohn-Sham*-Potential, das genähert werden muss. Wie in der DFT wird eine Austausch-Potential-Gleichung aufgestellt, mit allen unbekannten Parametern für das *Kohn-Sham*-Potential. Die meisten Anwendungen von TD-DFT benutzen die adiabatische Näherung, das bedeutet, die Abhängigkeit des Austauschpotentials von der zeitabhängigen Dichte wird vernachlässigt und nur die Abhängigkeit zu einer gegebenen Zeit betrachtet.

Die Vorgehensweise einer Berechnung von Anregungen mittels TD-DFT ist die folgende: Zuerst wird der Grad der Abhängigkeit der Dichte vom externen Potential mit einer Antwortfunktion gemessen. Als zweites wird die Antwortfunktion des nicht interagierenden Teils des Systems berechnet, wobei es möglich ist, dieses genau zu bestimmen. Das sich daraus ergebene Funktional ist abhängig von der Elektronendichte des Ausgangszustandes und muss iterativ gelöst werden.

Die Geometrien im angeregten Zustand wurden auf Basis der Grundzustandsgeometrien als Startgeometrien berechnet. Auch diese Strukturen wurden über Frequenzrechnungen als Minima verifiziert. Die Frequenzrechnungen des angeregten Zustandes sind zusätzlich nötig um im ReMPI-Spektrum die Signale den sie verursachenden Moden zuordnen zu können. Dies funktioniert über direkten Vergleich der Verschiebung des Signals zum elektronischen Ursprung und der ermittelten Wellenzahl der es erzeugenden Mode. Häufig stimmen die berechneten und die experimentellen Wellenzahlen nicht exakt überein. Dies wird über einen Faktor, der auf die berechneten Werte angewendet wird, kompensiert. Im Normalfall liegt er zwischen 0,99 und 0,95. Gründe für diese Abweichungen liegen in der angenommenen Harmonizität der berechneten Schwingungen und den anderen Näherungen der verwendeten Methoden.

4.3. Simulation von ReMPI-Spektren

Die Signale in den Spektren der in dieser Arbeit betrachteten Cluster wirken sehr breit, weil sehr viele Signale nahe beieinander auftreten. Wenn die berechneten Wellenzahlen mit den gemessenen direkt verglichen werden, ist es nahezu unmöglich Übereinstimmungen zu finden. Dies liegt an den auftretenden Kombinationsschwingungen und Progressionen. Eine Zuordnung ist nur über eine Simulation der Spektren mittels eines Computerprogramms möglich, das diese Effekte berücksichtigt. In dieser Arbeit wurde das Computerprogramm PGOPHER [94] verwendet. Dieses Programm kann über die Berechnung von *Franck-Condon*-Faktoren für die einzelnen Übergänge und Kombination der einzelnen Schwingungen bei unterschiedlichen Schwingungs-Temperaturen die Spektren mit einem Fehler von unter 10 cm^{-1} simulieren. Die Genauigkeit der Simulation hängt dabei von der Güte des experimentellen Spektrums und der Berechnungen ab.

4.3.1. Berechnung von *Franck-Condon*-Faktoren

Der *Franck-Condon*-Faktor ist das Quadrat der Überlappungintegrale zwischen zwei Schwingungs-Wellenfunktionen (vergleiche Abbildung 3.2).

$$P_{mn} \propto \left| \int \psi_{gm}^*(q) \psi_{xn}(q) dq \right|^2 \quad (4.11)$$

In Gleichung 4.11 ist q die Koordinate der Bewegung entlang der Potentialfläche, ψ_{gm}^* die m te Schwingungswellenfunktion des Grundzustandes und ψ_{xn} die n te Schwingungswellenfunktion des angeregten elektronischen Zustandes. Wenn sowohl ψ_{gm}^* als auch ψ_{xn} groß sind ist der Übergang zwischen den beiden Zuständen wahrscheinlicher.

Um die *Franck-Condon*-Faktoren zu bestimmen müssen die Eigenwerte und -funktionen von den beiden beteiligten Zuständen berechnet werden. Dafür wird die Wellenfunktion als eine lineare Erweiterung von orthogonalen Funktionen ψ genähert.

$$\phi \propto \sum_{j=0}^{N-1} c_j \psi_j \quad (4.12)$$

c_j in Gleichung 4.12 sind meistens komplex. ψ kann exakt berechnet werden, wenn $N \rightarrow \infty$. Für alle anderen Fälle werden c_j über Matrix-Gleichungen bestimmt.

$$H\vec{C} = E\vec{C} \quad (4.13)$$

$$H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j dq \quad (4.14)$$

H spannt eine $N \cdot N$ -Matrix auf, \vec{C} ist ein aus dieser Matrix entstehender Spaltenvektor. Wenn diese Matrix diagonalisiert wird, können die Energien und \vec{C} gefunden werden. Wobei E_n die Eigenwerte und \vec{C}_n die Eigenvektoren sind. Sie ergeben die genäherten Werte der Energien und Wellenfunktionen für die N niedrigsten Zustände des Potentials. Das Schwierige dabei ist die Berechnung der Matrixelemente. Da nur wenige Punkte des Potentials bekannt sind, muss das Potential genähert werden. Damit die Berechnung funktioniert, muss die Basis von Gleichung 4.13 so gesetzt werden, dass Matrixelemente leicht zu berechnen sind. Wenn die Eigenfunktionen erhalten werden, kann durch die Berechnung des Überlapps der beiden Integrale die Wahrscheinlichkeit des Übergangs vom elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustand bestimmt werden. Mit der Näherung in Gleichung 4.12 ergibt sich Gleichung 4.11.

4.3.2. Vorgehensweise zur Simulation der Spektren

Die Berechnungen der Strukturen und Frequenzen wurden mit GAUSSIAN 09 [95] durchgeführt. Alle simulierten Spektren wurden mit dem Programm PGOPHER berechnet. [94]

Dazu wurden die mit GAUSSIAN 09 berechneten Frequenzen und Koordinaten der jeweiligen Moleküle als massengewichtete Matrizen eingelesen. Diese wurden für den Grund- und angeregten Zustand mit einem elektronischen Übergang versehen. Bei diesem Übergang wurde der S_1 -Zustand als Endzustand, der S_0 -Zustand als Anfangszustand angegeben. Diesem Übergang wurden multidimensionale *Franck-Condon*-Faktoren hinzugefügt und die *Duschinsky*-Matrix [96–99] überprüft. Die *Duschinsky*-Matrix zeigt die räumliche Verschiebung der einzelnen Atome im Molekül während der Anregung.

Um den elektronischen Ursprung zu simulieren müssen zuerst alle Quantenzahlen auf 0 gesetzt werden. Dessen Frequenz wird ausgelesen und in das Feld „Origin“ des S_1 -Zustandes eingetragen. Dies führt dazu, dass alle weiteren Schwingungen als Verschiebung im Vergleich zum elektronischen Ursprung angezeigt werden. Dadurch können alle Frequenzen direkt mit den gemessenen Spektren verglichen werden. Im weiteren Verlauf werden die Quantenzahlen der einzelnen Normalmoden zwischen 0 und 3 variiert. Ab einer Quantenzahl von 2 werden auch Obertöne berücksichtigt, wodurch sich jedoch die Zeit für die Rechnungen erhöht. Es muss daher ein Kompromiss zwischen Simulationszeit und Genauigkeit der Simulationen gefunden werden. In den simulierten Spektren sind deshalb nur die Normalschwingungen einbezogen, die einen Beitrag zum Spektrum liefern.

Die gemessenen Spektren werden in das Programm eingelesen und bis zu einer Übereinstimmung mit den simulierten Spektren verschoben. Die ausgegebenen Signale werden den einzelnen Schwingungen zugeordnet. Dabei werden nicht nur reine Übergänge sondern auch Mischungen und Obertöne der Schwingungen berücksichtigt. Das simulierte Spektrum hat unter bestimmten Voraussetzungen sehr große Ähnlichkeit mit den gemessenen (vergleiche auch [44]).

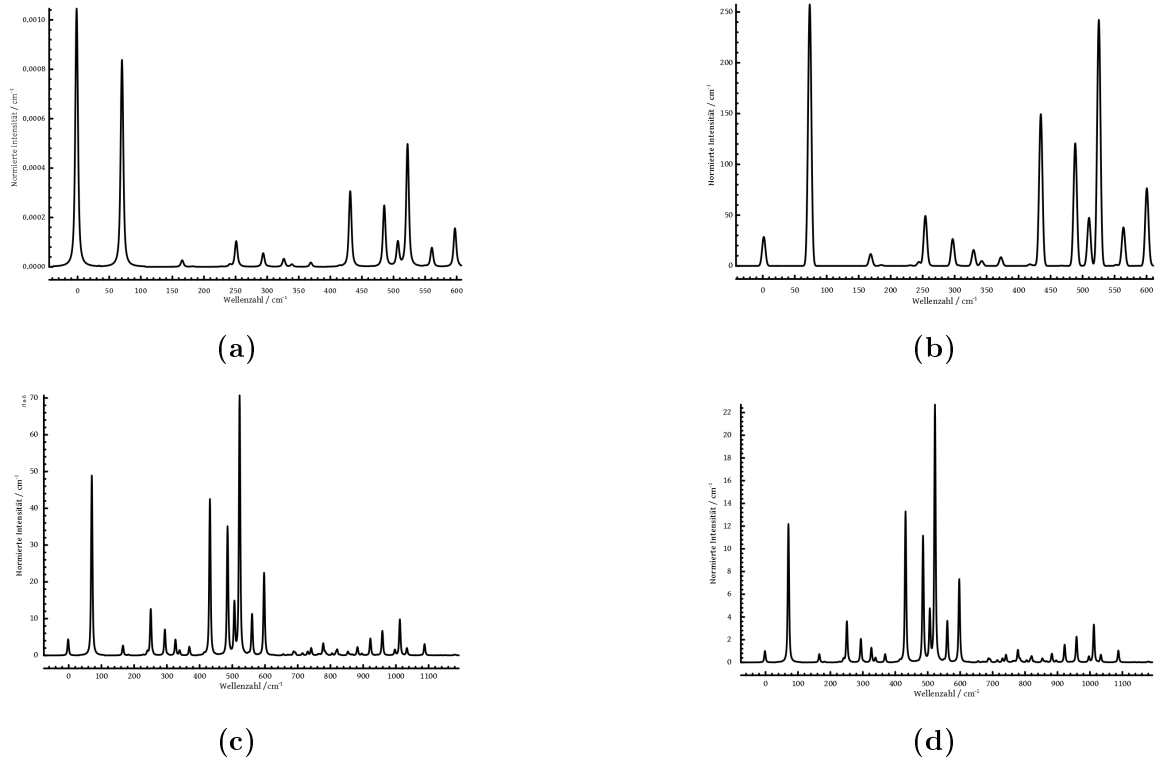


Abb. 4.1.: Simulation des Anisol-Spektrums bei unterschiedlichen Temperaturen:
(a) 7 K, (b) 107 K, (c) 207 K, (d) 307 K.

Die simulierten Signale werden als Strichspektrum herausgegeben. Sie können durch Variation der Temperatur und der Linienform (*Gauß*- oder *Lorentz*-Form) den experimentellen Gegebenheiten angepasst werden. Durch Variation der Temperatur verändert sich die Intensität der einzelnen Signale. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.1 an der Simulation des Anisol-Spektrums dargestellt. Für die Zuordnung der Schwingungen in den Spektren wird soweit möglich die *Wilson*-Nomenklatur [100] verwendet, für die intermolekularen Schwingungen der Cluster die Nomenklatur nach *Leutwyler et al.* [101]

5. Experimentelle Grundlagen

In dieser Arbeit werden in der Gasphase gebildete Cluster von kleinen Aromaten und deren elektronische Eigenschaften untersucht. Die Bildung der Cluster kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen (siehe Kapitel 5.2). Der Überschallmolekularstrahl (*supersonic beam*), der hier verwendet wird, ist in der Spektroskopie die gängigste Methode um Analyte abzukühlen. Dies ist nötig um zu einer schmalen Energieverteilung und damit zu einer Vereinfachung der Spektren zu gelangen (siehe Kapitel 5.1). Zur Untersuchung ihrer elektronischen Struktur werden die Cluster selektiv angeregt und ionisiert. Dazu wird ein Flugzeit-Massenspektrometer der Firma *Bruker* verwendet in Kombination mit einem gepulsten, durchstimmbaren Lasersystem (siehe Kapitel 5.3, 5.4 und 5.5). Gesteuert wird das System über eine Software, die von *F. Gunzer* entwickelt wurde [102].

5.1. Adiabatische Expansion

Grundlegend für die Erzeugung eines Überschallmolekularstrahls ist die adiabatische Expansion eines atomaren Gases (z.B. Helium oder Argon). Ein unter hohem Druck stehendes Gas strömt durch ein Ventil in einen Raum mit deutlich geringerem Druck. Dabei ist die Expansion so schnell, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden kann. Ist die Ventilöffnung groß gegenüber der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle, finden zwischen den Molekülen Stöße statt. Durch Stöße wird Energie zwischen den Molekülen übertragen. Dies führt zu einer gerichteten Bewegung und einer sehr schmalen Geschwindigkeitsverteilung (Abbildung 5.1). Die Relativgeschwindigkeit der Teilchen wird im Bezug auf die Strömungsgeschwindigkeit des Molekularstrahls reduziert, was zu einer Abkühlung der Moleküle führt. Dadurch sind im Molekularstrahl Translations-Temperaturen von unter 1 K möglich.

In dem Molekularstrahl wird nicht nur Translationsenergie übertragen, sondern auch Rotations- und Schwingungsenergie. Diese müssen gequantelt übertragen werden, weshalb die Übertragung von Rotations- und Schwingungsenergie sehr viel unwahrscheinlicher ist als die Übertragung der Translationsenergie, die in beliebig kleinen Teilen

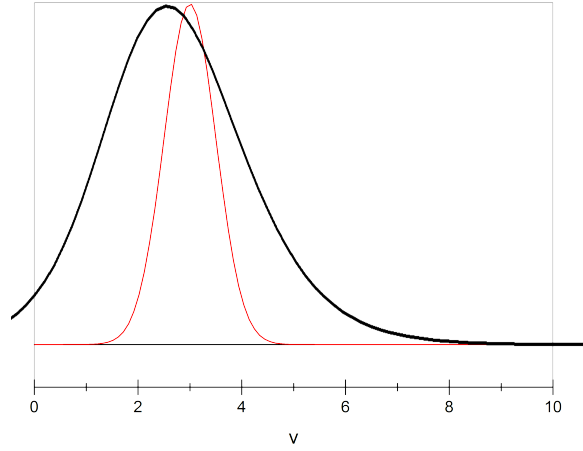


Abb. 5.1.: Geschwindigkeitsverteilung einer Edelgasexpansion in einem effusiven Strahl (schwarz) und einem Molekularstrahl (rot).

erfolgt. Die Kühlung der Schwingungen und Rotationen erfordert viele Stöße. Durch diese Stöße wird die Rotations- und Schwingungsenergie des Moleküls in Translationsenergie des Stoßpartners umgewandelt. Typische Temperaturen der unterschiedlichen Freiheitsgrade sind für Translation 1 K, für Rotation 5 K – 10 K und für Vibration 50 K – 100 K. [72] Die Moleküle sind nach der Expansion nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. Dieser Nicht-Gleichgewichtszustand wird für die Spektroskopie ausgenutzt.

Wird der Molekularstrahl auf einen Skimmer gerichtet, kann dieser die Randbereiche abschälen, in denen die Abkühlung geringer ist (Abbildung 5.2). Nur Teilchen, deren Geschwindigkeitskomponente einen bestimmten Raumwinkel treffen, passieren den Skimmer. Im Skimmer finden Stöße dieser Teilchen mit seinem Rand statt. Reflektieren diese Teilchen und treffen auf Teilchen im Molekularstrahl, reduzieren sie die Ausdehnung des Strahls in der Breite zusätzlich. Die minimal erreichbare Temperatur ergibt sich nach Gleichung 5.3. [103]

$$\frac{T}{T_0} = \frac{P^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}}}{P_0} \quad (5.1)$$

$$= \frac{\rho^{\gamma-1}}{\rho_0} \quad (5.2)$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1)M^2} \quad (5.3)$$

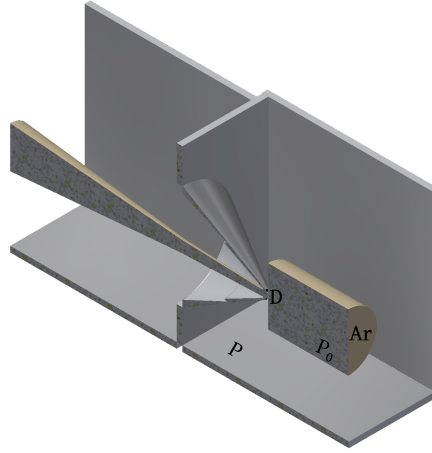


Abb. 5.2.: Funktionsweise eines geskimmtten Molekularstrahls. P_0 ist dabei der Druck im Reservoir, P der Druck im Molekularstrahl, D der Durchmesser der Ventilöffnung. Es gilt $P_0 \gg P$.

Mit T_0 , P_0 und ρ_0 als Temperatur, Druck und Dichte im Reservoir, T , P und ρ als Temperatur, Druck und Dichte im Strahl, γ als Wärmekapazitätsverhältnis ($\frac{C_p}{C_v}$) und der Machzahl M .

Für Argon ergibt sich die Machzahl unter der Voraussetzung, dass die Partikel klassische harte Kugeln sind, nach Gleichung 5.4.

$$M_T = 133 (P_0 D)^{0,4} \quad (5.4)$$

Hierbei ist D der Durchmesser der Ventilöffnung und 133 ein Skalarwert für Argon, der von der Kollisionseffektivität und der Wärmekapazität abhängt (er ergibt sich, wenn der Druck in Atmosphären und der Durchmesser in Zentimetern angegeben werden). Dieser Wert zeigt, dass die Temperatur sich asymptotisch einem Endwert annähert. [103, 104]

5.2. Cluster-Bildung

Die Kondensation von Molekülen zu Aggregaten wurde von *Becker et al.* [105] beschrieben. Hier wird die Nomenklatur nach *Jortner* verwendet [106], wonach ein Cluster eine Assoziierung von zwei oder mehr molekularen Einheiten mit schwächeren als kovalenten Bindungen ist. Frei werdende Kondensationsenergie wird bei der Expansion teilweise in gerichtete Translationsenergie umgewandelt. Trotzdem sind die komplexierten Moleküle nicht so gut gekühlt wie die freien, was eine Zunahme der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit bewirkt. [105]

Cluster bilden sich, wenn die Kühlung im Molekularstrahl ausreicht um die Wechselwirkungen ($\pi - \pi$ -Wechselwirkungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen, Dipol-Dipolwechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen) zu stabilisieren. Diese Wechselwirkungen geben eine kleine Bindungsenergie ab, daher müssen die gebildeten Cluster gut gekühlt werden. Die Kühlung wird mittels adiabatischer Expansion eines beigefügten Trärgases erreicht. Als Trärgase bieten sich Gase an, die selbst eine geringe Neigung zur Cluster-Bildung haben, aber auf Grund ihrer Eigenschaften durch Stöße maximale Kühlung erzeugen. Ein Molekularstrahl, in dem sich Cluster bilden, ist nie so gut gekühlt wie ein Monomere transportierender Strahl. Grund dafür ist, dass die freiwerdende Cluster-Bindungsenergie der Moleküle den Molekularstrahl aufheizt. [103]

Die Größe von Clustern lässt sich nicht gezielt steuern, da sie durch zufällige Stöße gebildet werden. Es wird ein Gemisch aus unterschiedlichen Zusammensetzungen, Strukturisomeren und Cluster-Größen erzielt. Durch Variation von Druck des Trärgases und Temperatur des Molekularstrahls kann eine bestimmte Cluster-Größe favorisiert gebildet werden. Im Allgemeinen steigt die Cluster-Größe mit zunehmendem Druck und sinkender Temperatur. [107] Die Auswirkung der Größe und Form der Ventilöffnung auf die Bildung des Molekularstrahls ist vernachlässigbar gering. Unabhängig davon welches Edelgas als Trärgas verwendet wird, sind der Druck und die Temperatur die ausschlaggebenden Faktoren für eine Cluster-Generierung. [107] Durch das Clustern tritt eine Rotverschiebung in den Spektren auf. Für aromatische Moleküle ist bekannt, dass ihr Ionisierungspotential in der festen oder in der flüssigen Phase deutlich reduziert gegenüber dem Potential in der Gasphase ist. [108] Daraus ergibt sich, dass das Clustern eines Moleküls mit einem anderen Molekül bereits ein

Modell für die flüssige Phase ist.

Eine starke zusätzliche Rotverschiebung der Schwingungen durch die Cluster-Bildung kann von einer starken Erhöhung des Dipolmoments während der Anregung herrühren. Durch das höhere Dipolmoment ist der angeregte Zustand stabilisiert. [109]

5.3. Das Lasersystem

Das verwendete Lasersystem besteht aus einem Neodym dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Festkörperlaser (Nd:YAG, *Spitlight Compact 400, Innolas*) und einem durchstimmbaren Farbstofflaser (*Scanmate, Lambda Physics*). Der Nd:YAG-Laser wird mit Xenon gefüllten Blitzlampen gepumpt. Er ist als ein Oszillator mit Güte-Schaltung und Frequenzvervielfachung aufgebaut und wird als Pumplaser für den Farbstofflaser verwendet. Die Blitzlampen arbeiten mit einer Repetitionsrate von 10 Hz. Ihre Spannung kann stufenlos reguliert werden. Die Pockelszelle wird extern gesteuert und dient in Kombination mit einem Polarisationsfilter als Q-Switch. Es ergeben sich Laserpulse mit einer Breite von 6 ns.

Wird der Laser ohne weitere Kristalle betrieben, ist die ausgegebene Wellenlänge 1064 nm (Fundamentale, horizontal polarisiert). Durch einen SHG-Kristall (*second harmonics generator*, KD*P, deuteriertes Kaliumdihydrogen-Phosphat) wird die Wellenlänge auf 532 nm frequenzverdoppelt (vertikal polarisiert). Um die benötigte Wellenlänge von 355 nm zu erreichen mischt ein THG-Kristall (*third harmonics generator*, KD*P) die Fundamentale mit 532 nm. Die Wellenlängen werden im Laser durch dichroidische Trennung separiert und die Fundamentale in einem Strahlenfänger geblockt. Als Ausgangsleistung für 355 nm ergibt sich 1 W.

Die erzeugte 355 nm-Wellenlänge wird horizontal polarisiert ausgegeben und über drei Dichroide in das Farbstoffsystem eingespiegelt. Der Aufbau des Farbstofflasers ist in Abbildung 5.3 zu sehen.

Der eingekoppelte Laserstrahl trifft auf insgesamt drei Strahlenteiler. Ein Teil wird durch eine Zylinderlinse aufgeweitet und in die Oszillator-Küvette gespiegelt. In der Oszillator-Küvette liegt das Medium, je nach benötigter Wellenlänge, in Form von in Ethanol gelöstem Coumarin 153 oder 307 vor. Der Farbstoff wird angeregt

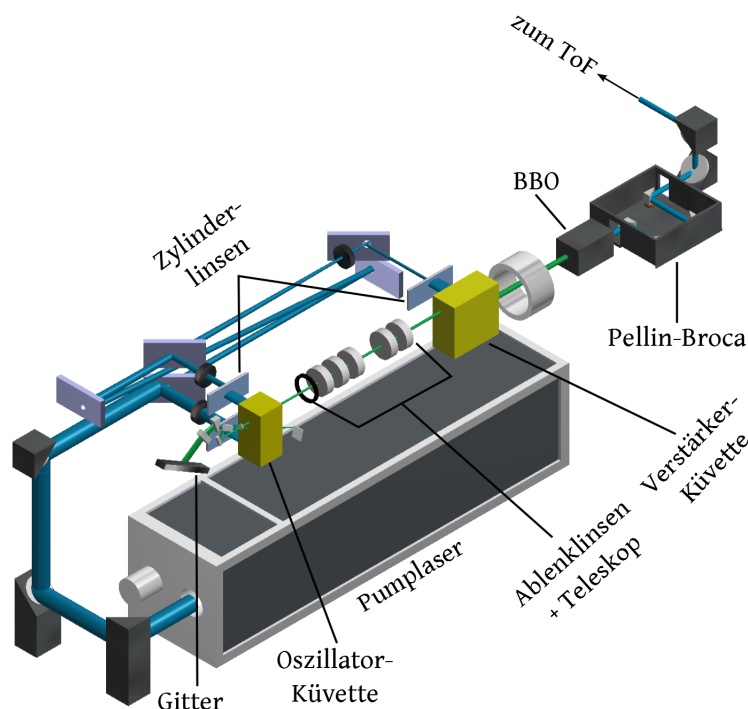


Abb. 5.3.: Aufbau des Lasersystems bestehend aus einem Farbstofflasersystem (*Scanmate*) der Firma *Lambda Physics* und einem Pumplaser (*Spitlight*) der Firma *Innolas*.

und nach wiederholtem Durchlaufen des Resonators emittiert er Laserlicht. Dieses wird auf das computergesteuerte Gitter zur Wellenlängen-Separierung geleitet und trifft in der Küvette auf einen weiteren Teil des Pumpstrahls, wodurch es verstärkt wird. Der generierte Laserstrahl wird durch ein Teleskop und Ablenklinse in die Verstärker-Küvette weiter geleitet, wo er vom restlichen Pumpstrahl verstärkt wird. Der verstärkte Laserstrahl wird im Beta-Bariumborat-Kristall (BBO) frequenzverdoppelt und im Pellin-Broca das sichtbare vom UV-Licht vollständig getrennt. Je nach Wellenlänge und eingesetztem Farbstoff wird ein Bereich von 250 nm – 285 nm mit $100\ \mu\text{J}$ – $800\ \mu\text{J}$ Leistung (nach Verdopplung) abgedeckt und steht zur Anregung des Analyten zur Verfügung. Über die Leistungs-Kalibrierung des BBOs wird die ausgegebene Leistung auf $200\ \mu\text{J}$ – $300\ \mu\text{J}$ konstant gehalten. Damit die Verdopplung reibungslos funktioniert, muss der anisotrope Kristall von dem Laserstrahl wellenlängenabhängig in einem bestimmten Winkel (*phase matching*) durchlaufen werden. Deshalb muss der Kristall während einer wellenlängenabhängigen Messung stetig

nachgeführt werden. Dieses wird über eine Leistungskalibrierung gewährleistet. Dabei wird die Kristallposition bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessen und mittels eines Polynoms 3. Ordnung angepasst. Die berechneten Polynomkoeffizienten werden in das Steuerprogramm übernommen. Ihre Genauigkeit bestimmt im Wesentlichen die Konstanz der Pulsenergien während der wellenlängenabhängigen Messungen.

Der Laserstrahl wird nach der vollständigen Trennung des sichtbaren Lichts vom UV-Licht mittels eines Pellin-Broca über zwei Aluminiumspiegel in das Massenspektrometer rechtwinklig zum Molekularstrahl eingekoppelt.

Der Laser wird über eine Neon-Eisen-Hohlkathodenlampe wellenlängenkalibriert. Dabei wird das ausgekoppelte UV-Licht in eine Hohlkathodenlampe eingekoppelt und das Füllgas mittels geeigneter Wellenlängen ionisiert. Bei Veränderungen der Wellenlänge ändert sich der resultierende photoinduzierte Strom in der Hohlkathodenlampe. Dadurch ergibt sich ein Linienspektrum in Abhängigkeit zur Laserwellenlänge. Dieses kann mit den Spektrallinien aus der NIST-Datenbank [110] verglichen werden. Die Abweichung des erhaltenen Linienspektrums vom Literaturspektrum wird minimiert und die Ausgabe um diesen Wert korrigiert. Aus der Kalibrierung mit dem Literaturspektrum ergibt sich eine Genauigkeit für die Spektren von $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Übersichtsmessungen der untersuchten Substanzen werden, wenn nicht anders angegeben, mit einer Schrittweite von 0,01 nm/step und 23 Mittlungen durchgeführt. Im Bereich des elektronischen Ursprungs wurden die Spektren mit einer Schrittweite von 0,001 nm/step und 37 Mittlungen gemessen.

5.4. Flugzeit-Massenspektrometrie

Resonante Zwischenzustände der Cluster werden über ein ansteigendes Massensignal bei den entsprechenden Wellenlängen angezeigt. [111, 112] Aus diesem Grund, und um die Identität der untersuchten Spezies zu kennen, ist eine Massenselektion während der wellenlängenabhängigen Messungen nötig. Die Massenselektion wird bei diesem Experiment mittels eines Flugzeitmassenspektrometers (*time of flight*, ToF) durchgeführt. Dieses bietet sich durch die verwendete, gepulste Ionisierungsmethode an. [113] Bei ToFs werden Ionen, die eine bestimmte kinetische Verteilung aufweisen, in einem

elektrischen Feld mit einer gleichen Energie beschleunigt. Dabei wird ausgenutzt, dass Ionen mit niedriger Masse und gleicher Ladungszahl im Vergleich zu Ionen mit hoher Masse eine höhere Endgeschwindigkeit annehmen. Sie treffen nach einer gemeinsamen Ionisierung und anschließender Driftzeit früher am Detektor auf. Es entsteht ein Flugzeitspektrum, das der vollständigen Masseverteilung der Probe entspricht. Die Auflösung eines ToFs hängt nicht von mechanischen Parametern ab, sondern nur von der Länge der Driftstrecke.

Der einfachste Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers besteht aus einer Ionenquelle, einem linearem ToF (LinToF) und einem Detektor. Eine Weiterentwicklung für ein verbessertes Auflösungsvermögen ist das Reflektron-ToF (ReToF). [114] Diese Entwicklung wurde unter anderem von *Schlag et al.* vorangetrieben. [115] Anhand des LinToFs werden hier wichtige Prinzipien und im Anschluss die Möglichkeit der Steigerung des Auflösungsvermögens durch ein Reflektron erläutert.

In der Ionenquelle wird nach der Ionisierung durch Anlegen einer Spannung an zwei parallelen Metallplatten (Repeller und Extraktor) ein homogenes elektrisches Feld erzeugt. Die Ionen werden in Richtung Extraktionselektrode beschleunigt. Die durch das elektrische Feld erhaltene potentielle Energie wird in kinetische Energie umgewandelt. An der Elektrode haben die Ionen die Geschwindigkeit [113]

$$v_i = \sqrt{\frac{2zeU}{m}}. \quad (5.5)$$

Im Extraktor befindet sich eine Öffnung, durch die die Ionen ins Flugrohr gelangen. Das Flugrohr ist eine feldfreie Driftstrecke mit der Länge l . Die Zeit im Flugrohr ergibt sich aus dem Quotienten der Länge und der Geschwindigkeit (Gleichung 5.7). [116]

$$t_f = \frac{l}{v_i} \quad (5.6)$$

$$= \frac{l}{\sqrt{\frac{2zeU}{m}}} \quad (5.7)$$

Im realen Spektrum wird nicht bei einer Masse ein unendlich schmales Signal gemessen, sondern eines mit einer bestimmten Signalform und -breite.

Ein Effekt, der die Signalform beeinflusst, ist die Zeitdauer der Ionenbildung. [113] Der Laserstrahl generiert über eine gewisse Zeitdauer Δt Ionen. Es ergeben sich unterschiedliche Flugzeiten, die dem Zeitpunkt entsprechen, zu dem die Ionen generiert wurden. Die Zeitdauer wird durch die Halbwertsbreite des Laserpulses bestimmt.

Ein weiterer Effekt ist die räumliche Ausdehnung eines Laserstrahls. Durch dieses Ionisationsvolumen werden die Ionen nicht an einem Punkt, sondern in dem Volumen der Ausdehnung des Laserstrahls generiert. Dies führt zu unterschiedlich starken Beschleunigungen und Geschwindigkeiten der Ionen (Raumauflösung). [116, 117]

Da die Moleküle während ihrer Ionisierung nicht bewegungslos sind, sondern eine Geschwindigkeitsverteilung haben, ist ihre Energieverteilung unterschiedlich. Diese Geschwindigkeitsverteilung ist über den Molekularstrahl bereits reduziert, kann aber mittels der *Boltzmann*-Verteilung beschrieben werden (Energieauflösung). [116, 117] Auch dieser Effekt führt zu einer Signalverbreiterung am Detektor.

Die resultierende Auflösung eines ToFs hängt von der Fähigkeit ab, die Initialverteilung der kinetischen Energie und des Volumens zu reduzieren. Dies wurde durch den Aufbau von *Wiley* und *McLaren* durch Hinzufügen einer dritten Platte in der Ionenquelle realisiert (siehe Abbildung 5.4). [117] Diese Ionenquelle wird als zweistufig bezeichnet. Dabei liegen zwei homogene Felder zwischen den drei parallelen Platten an. Durch geeignete Spannungen an der Repeller- und der ersten Extraktionsplatte wird erreicht, dass die Geschwindigkeitsverteilung von Ionen mit gleichem m/z verringert wird.

Um die kinetische Energie zu fokussieren, kann am Ende des Flugrohres ein Reflektron angebracht werden. [112, 114] Ein Reflektron bildet ein elektrisches Feld aus, in das die Ionen abhängig von ihrer Geschwindigkeit unterschiedlich tief eindringen. Schnelle Ionen dringen tiefer ein und brauchen daher länger um wieder auszutreten. Bei geeigneter Wahl der Feldstärke des Reflektrons wird erreicht, dass isobare Ionen gleichzeitig auf den Detektor treffen. [111]

Insgesamt ist die Auflösung von ReToFs ($R \gg 20000$, [118]) deutlich höher als die von LinToFs ($R \simeq 5000$, [119]).

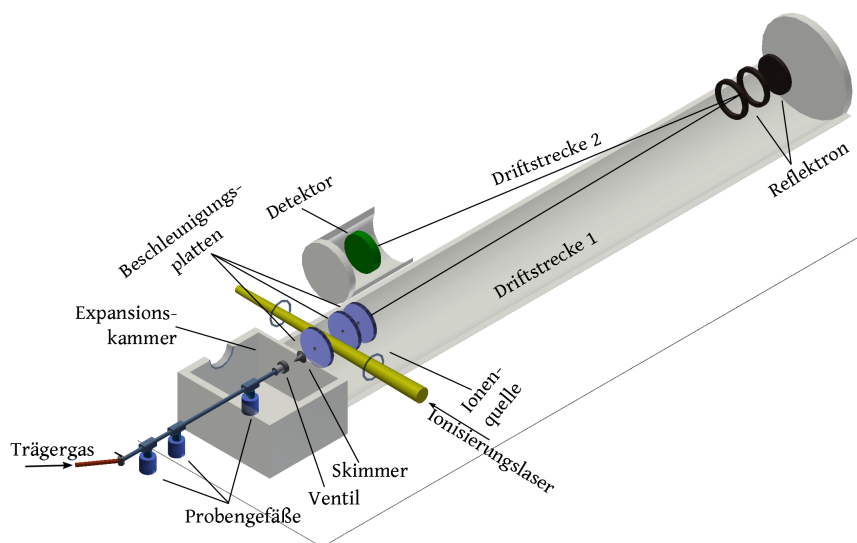


Abb. 5.4.: Aufbau des ReMPI-Experiments.

5.5. Aufbau des Experiments

Die Messungen erfolgten an einem modifizierten ReToF der Firma *Bruker Daltonics* (Bruker ToF-1). [115] Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 5.4 gezeigt.

Das *Bruker*-ToF besteht aus einer einstufigen Ionenquelle und einem zweistufigen ReToF-Massenspektrometer. Vor der Ionenquelle befindet sich die Expansionskammer. Ionenquelle und Expansionskammer sind durch einen Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von $400\text{ }\mu\text{m}$ verbunden. Die Expansionskammer wird mit einer Turbomolekularpumpe (*Pfeiffer Vakuum*) auf $1 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Sowohl die Ionenquelle als auch das Flugrohr werden ebenfalls mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert und auf einem Druck von $3 \cdot 10^{-7}$ mbar gehalten.

Für die zu untersuchende Substanz gibt es drei mögliche Probengefäße. Ein Gefäß befindet sich in und zwei vor der Expansionskammer. Die Substanzen werden abhängig von ihrem Dampfdruck auf die Probengefäße verteilt. Das Probengefäß in der Expansionskammer kann zusätzlich mit einem Heizdraht auf ca. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt werden. Dadurch sind auch Komplettierungspartner mit geringerem Dampfdruck zugänglich. Das Probengefäß mit Anisol befindet sich vor der Expansionskammer. Es muss zu keiner Zeit geheizt werden, weil Anisol einen hohen Dampfdruck hat und somit vom Trärgasstrom in die Expansionskammer übertragen wird. Die Probenmoleküle wer-

den durch den über die Gefäße geleiteten Trägergasstrom (Argon, Hintergrunddruck 3 bar) in Richtung Ventil mitgerissen. Wenn das Ventil geöffnet wird entsteht ein Molekularstrahl, der in allen Freiheitsgraden gekühlt wird. Der Molekularstrahl wird vom Skimmer von seinen schlecht gekühlten Randbereichen befreit und die Moleküle gelangen in die Ionenquelle. Senkrecht zur Molekularstrahlrichtung strahlt der Farbstofflaser Licht zur Ionisierung ein. Von der Ionenquelle gelangen die Ionen in das Flugrohr, in dem sie nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältniss getrennt werden und auf ein Reflekttron treffen. Am Ende der zweiten Driftstrecke befindet sich der Detektor. Das Detektorsignal wird zweimal verstärkt und an ein Oszilloskop weiter geleitet. Für die weitere Auswertung ist an das Oszilloskop ein Computer angeschlossen.

5.5.1. Einfluss des Trägergases auf die Güte der Spektren

In der Literatur werden häufig Spektren beschrieben, die eine gute Kühlung zeigen und mit Helium als Trägergas aufgenommen wurden (siehe z.B. in [120]). Da Heliumatome klein und hart sind, eignen sie sich als Stoßpartner.

Jegliche übergebene Stoßenergie wird dabei in Translationsenergie des Heliums umgewandelt. Argon dagegen ist groß genug um durch Stöße zusätzlich verformt zu werden. Es bildet unter den gegebenen Bedingungen bereits eigene Cluster in Größenordnungen von $7 \text{ \AA} - 8 \text{ \AA}$ aus. [121] Die Stoßwahrscheinlichkeit ist somit deutlich höher als mit dem nicht clusternden Helium und führt zu einer größeren Energieaufnahme. In Abbildung 5.5 ist das Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters unter vergleichbaren Bedingungen mit Helium und mit Argon als Trägergas zu sehen. Bei beiden Spektren wurde die Kühlung maximiert.

Eindeutig zu erkennen ist die bessere Auflösung des ReMPI-Spektrums mit Argon als Trägergas. Bei Helium sind die Signale deutlich verbreitert. Dies führt dazu, dass der elektronische Ursprung, das Signal bei 277,21 nm, in Abbildung 5.5a in der Flanke des intensiven Signals von 276,57 nm verschwindet. Zwar sind auch in diesem Spektrum die vier Hauptsignal-Gruppen zu erkennen (a-d), allerdings ist ihre Schwingungsauflösung geringer. Des Weiteren sind die Intensitätsverhältnisse der beiden Spektren nicht vergleichbar. In Abbildung 5.5b befindet sich das intensivste Signal bei 271,4 nm (Gruppe c), während im Helium-Spektrum das Signal bei 269,58 nm (Gruppe d) am intensivsten ist. Das im Argonspektrum intensivste Signal ist im Helium-Spektrum

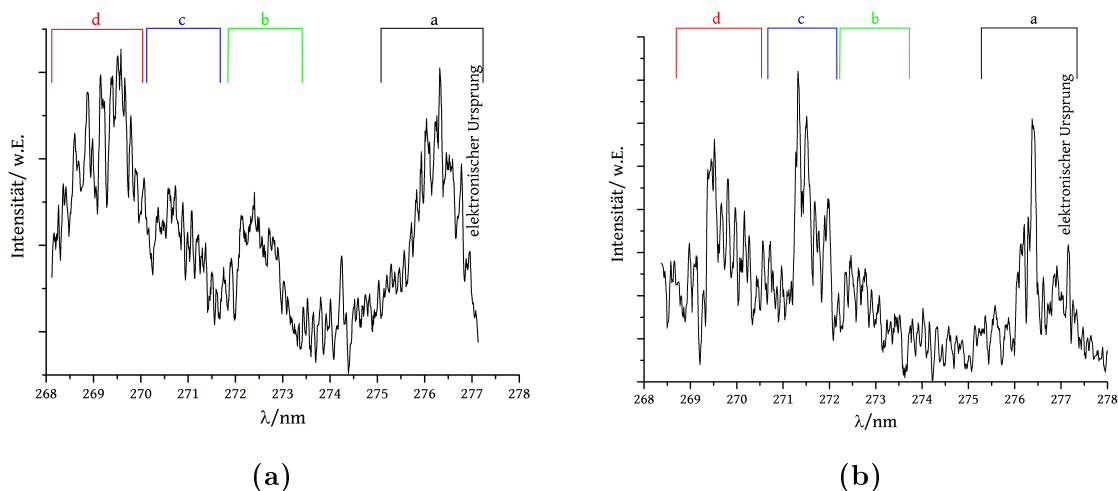


Abb. 5.5.: Spektren von Anisol+*p*-Xylol-Cluster gemessen mit (a) Helium und (b) Argon als Trägergas. Die Messungen wurden mit maximaler Kühlung und ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt. (b) wird in Kapitel 6.2.2.6 genauer besprochen.

zwar zu sehen, allerdings ist es in der Signalgruppe (Gruppe c) eines der weniger intensiven Signale. Die Signalgruppe von 272,5 nm – 273,5 nm (Gruppe b) im Heliumspektrum ist im Argonspektrum zu sehen, sie ist aber deutlich besser aufgelöst (die Signale von 273 nm – 273,5 nm sind deutlich von denen zu niedrigerer Wellenlänge verschoben abgegrenzt). Des Weiteren ist das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis im Argonspektrum deutlich besser als im Heliumspektrum. Eine genauere Diskussion des Anisol+*p*-Xylol-Cluster-Spektrums ist in Kapitel 6.2.2.6 zu finden.

Die Intensitäten in allen untersuchten Clustern sind vergleichbar oder schlechter als in dem Anisol+*p*-Xylol-Cluster. Alle Cluster-Partner verfügen über mehr Freiheitsgrade als das *p*-Xylol, sodass in den Spektren zusätzliche Signale erwartet werden. Aus diesem Grund sollte ein möglichst optimales Auflösungsvermögen erreicht werden, was mit Argon als Träger- und Stoßgas erreicht wurde. Für alle weiteren Spektren wurde deshalb Argon verwendet.

Die Kühlung des Molekularstrahls ist nicht nur von der Art des Trägergases, sondern auch vom Druck abhängig. Um den optimalen Druck für die jeweilige Substanz zu ermitteln wurde der Hintergrunddruck zwischen 3 und 6 bar variiert. Die besten Ergebnisse ergaben sich für Monomer-Spektren bei 3 bar und für Cluster-Spektren bei 5 bar.

Dabei wurde der Druck jeweils direkt an der Gasflasche über einen Druckminderer eingestellt.

5.5.2. Optimierung der Signalintensität

Für eine gute Kühlung und damit eine ausreichende Auflösung und Signalintensität wurden weitere Parameter optimiert. Dabei wurde der *Scanrate* auf die Resonanzwellenlänge von Anisol bei 274,77 nm eingestellt.

Die horizontale und vertikale Ausrichtung des Ventils in Bezug auf den Skimmer wurde dahingehend variiert, dass sich ein maximales Signal am Oszilloskop ergab. Außerdem wurde der Abstand des Ventils zum Skimmer angepasst. Hier wurde ein Kompromiss zwischen guter Signalintensität und guter Kühlung gefunden.

Die Öffnungsdauer und der Zeitpunkt der Öffnung des Ventils wurden für jede untersuchte Substanz individuell ermittelt. Diese beiden Parameter haben den größten Einfluss auf eine erfolgreiche Kühlung. Die Öffnungszeit wurde so gewählt, dass in der Ionenquelle im Betrieb immer ein Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar vorherrschte. Die Verzögerungszeit der Ventilöffnung wurde daran angepasst.

Die Detektorspannung betrug je nach untersuchter Substanz zwischen 1,6 kV und 1,9 kV.

Für jede Substanz wurde die optimale Temperatur des Probengefäßes für die Experimente ermittelt. Dabei konnte die Temperatur von 20 °C bis 37 °C stufenlos variiert werden. Bei der Temperaturoptimierung konnte nicht auf die Intensität im Massenspektrum optimiert werden, da sie keine Aussage bezüglich der Auflösung im wellenlängenabhängigen Spektrum geben kann. Stattdessen wurden wellenlängenabhängige Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die Spektren auf ihre Auflösung hin untersucht. Dabei wurde eine möglichst geringe Temperatur eingestellt. Zum einen, weil jede Erwärmung der Kühlung des Molekularstrahls entgegenwirkt, zum anderen, weil eine starke Erwärmung die Fragmentierung der Moleküle begünstigt.

6. Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Spektren der jeweiligen Monomere gezeigt und beschrieben. Dies ist nötig um zum einen einen Vergleich mit den Literaturspektren zu haben. Diese sind häufig mittels zwei Farben aufgenommen, weshalb das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis und auch die Intensitäten in den Spektren deutlich verschieden sein können. Zum anderen wurden die Monomere mit den durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen ausgewertet und mit den Literaturwerten verglichen. Dies diente zu einer Kontrolle der Rechnungen und der Auswertetechnik. Durch diese Kontrolle konnte entschieden werden, ob die durchgeführten Rechnungen ausreichend genau für die Anwendung auf die Cluster-Spektren sind. Nach den Monomer-Spektren werden die Spektren der Substanzen, die mit Anisol geclustert wurden, gezeigt und beschrieben. Soweit die entsprechenden quantenmechanischen Berechnungen zu Ergebnissen führten, wurden sie zur Auswertung der Cluster-Spektren herangezogen. Im Folgenden wird zuerst das Anisol besprochen, das als Modellsystem und gleichbleibendes Element in den Clustern verwendet wurde.

Die Schwingungsstruktur der Cluster ist in Auswertung und Interpretation kompliziert, bedingt durch die hohe Anzahl an Freiheitsgraden. Um die Auswertung zu vereinfachen wurden die Schwingungen in intra- und intermolekulare Schwingungen unterteilt. Unter der Voraussetzung, dass die intramolekularen Schwingungen in den einzelnen Cluster Partnern nicht oder nur wenig von den intermolekularen Schwingungen gestört werden, werden die intramolekularen Moden als Linearkombination der Monomer-Moden angegeben. [122] Die intramolekularen Schwingungen werden als Verschiebung der Atome in Bezug zur Anisol-Ebene angegeben und bezeichnet.

6.1. Untersuchungen am Modellsystem Anisol

Das Anisolmolekül wird wegen seiner einfachen Struktur und die Möglichkeit unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen einzugehen als Modellsystem verwendet. Für das Anisol mögliche Wechselwirkungen sind in Abbildung 6.1 aufgezeigt. Anisol hat die Möglichkeit mit einem anderen Ringsystem $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen

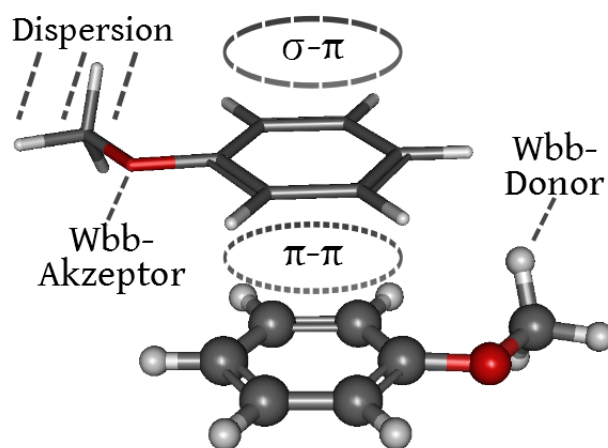


Abb. 6.1.: Unterschiedliche Wechselwirkungen des Anisols, die in Clustern möglich sind. Wbb steht dabei für Wasserstoffbrückenbindungen.

einzugehen. Außerdem kann es über die Elektronegativität des Sauerstoffs sowohl als Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor als auch als -Donor agieren. Mit einem σ -Donator sind auch $\pi - \sigma$ -Wechselwirkungen möglich. Darüber hinaus können *van-der-Waals*- oder Dispersions-Wechselwirkungen eingegangen werden.

6.1.1. Untersuchung des isolierten Chromophors Anisol

In Abbildung 6.2 ist das ReMPI-Spektrum von Anisol zu sehen. Es wurde in einem Wellenlängenbereich von 270 nm – 276 nm aufgenommen. Der elektronische Ursprung liegt in Übereinstimmung mit [120] bei $36\,389\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$ (274,8 nm). Die Schwingungen wurden mittels eigener Rechnung und der Literatur [120] zugeordnet. Obwohl auch *Eisenhardt et al.* Einfarben-ReMPI durchgeführt haben, ist deren Signal-zu-Untergrund-Verhältnis im Bereich von 270 nm – 273 nm deutlich schlechter als in Abbildung 6.2. Die genaue Zuordnung der Schwingungen ist in Tabelle B.1 zu finden.

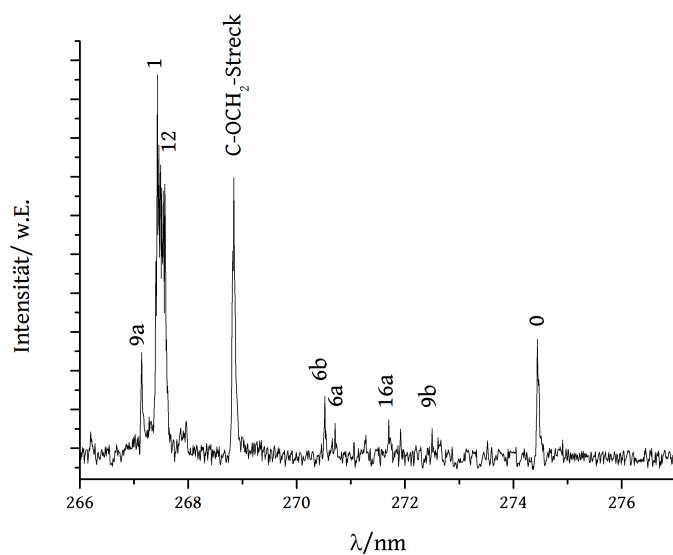
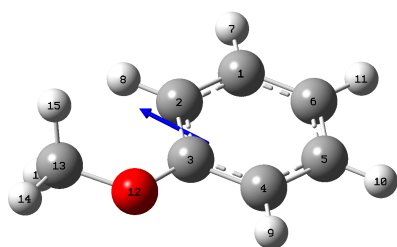
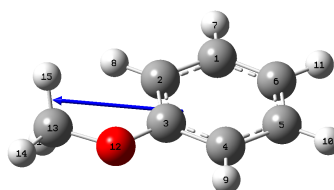


Abb. 6.2.: Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Anisol. Die Zuordnung der Schwingung fand nach [120] und eigenen Rechnungen statt.



(a)



(b)

Abb. 6.3.: Berechnete Strukturen von Anisol (a) im Grund- und (b) ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p) Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke des Dipolmoments an.

Die berechneten Strukturen von Anisol im Grund- und ersten angeregten Zustand sind in Abbildung 6.3 zu sehen. Anisol ist in beiden Zuständen ein planares Molekül. Es treten in den Frequenzrechnungen keine negativen Frequenzen auf, so dass die ermittelten

Strukturen echte Potentialminima darstellen. Die Simulation des Spektrums basierend auf diesen Strukturen, Abbildung B.1, führt zu einer Zuordnung der Schwingungen im gemessenen Spektrum, die mit der Literatur [120] übereinstimmt.

6.1.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisoldimer

In Abbildung 6.4 ist das ReMPI-Spektrum des Anisoldimers zu sehen, in Abbildung A.1a das dazugehörige Massenspektrum bei m/z 216, das bei 276 nm aufgenommen wurde. Es zeigt eine deutlich andere Struktur als das Monomer. Der elektronische Ursprung ist gegenüber dem Monomer um 2,2 nm auf 276,5 nm ($36\,166\text{ cm}^{-1}$) rotverschoben (vergleiche Abbildung 6.2).

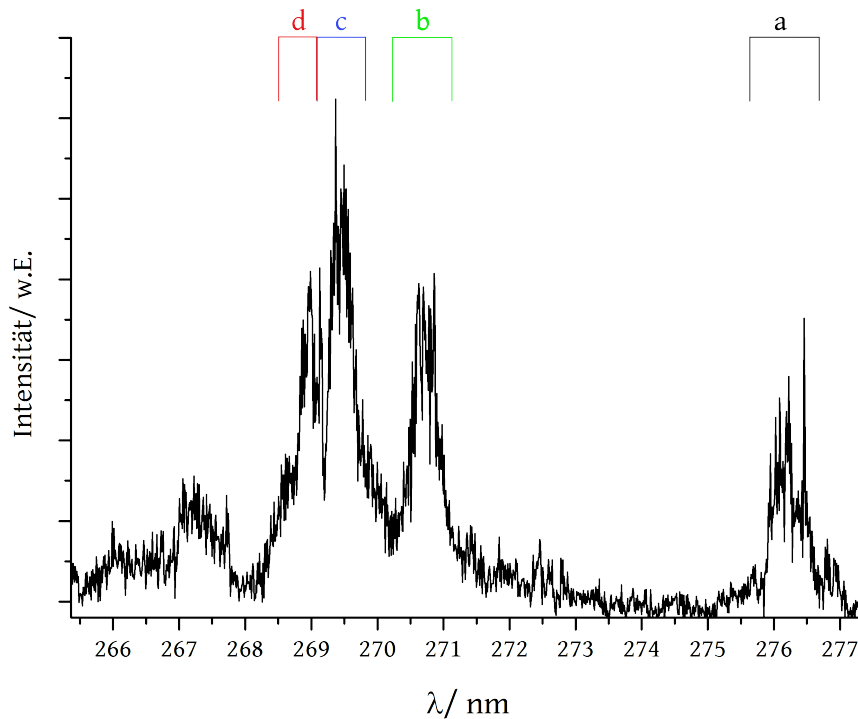


Abb. 6.4.: Experimentell bestimmtes Übersichtspektrum des Anisoldimers im Wellenlängenbereich von 277,5 nm bis 265 nm. Eingezeichnet sind mit a-d die Hauptsignalgruppen.

Anders als in [123] angegeben sind nicht nur einige wenige Cluster-Schwingungen zu sehen. Diese im niedrigen Energiebereich angeregten Schwingungen (Gruppe a in Abbildung 6.4) wurden mit [123], [32] und eigenen Rechnungen verglichen und zugeordnet.

Im Vergleich zum Monomerspektrum ist das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis schlechter. Dies liegt daran, dass das Dimer deutlich mehr Freiheitsgrade hat als das Monomer. Die Verbreiterung der Signale kann außerdem aus fragmentierten, höheren Clustern kommen. [44] Dass Fragmentierungen auftreten, ist im Monomerspektrum anhand des schwachen und breiten Untergrunds unter den scharfen Absorptionsbanden des Anisols zu sehen (siehe Abbildung 6.2).

Eine weitere Erklärung für Signalverbreiterung in dem Dimerspektrum ist das Vorhandensein von mehreren Strukturisomeren. [44] Diese Strukturisomere können in etwas anderen Wellenlängenbereichen absorbieren. Um diesen Aspekt zu untersuchen wurde das Anisoldimer in drei verschiedenen Ausgangsstrukturen jeweils im Grund- und angeregten Zustand berechnet. Dabei wurde eine Struktur mit Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, eine mit $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen und eine mit $\sigma - \pi$ -Wechselwirkungen vorgeschlagen (vergleiche hierzu auch [124]). Von den drei vorgeschlagenen Strukturen konvergierte während der Rechnungen nur eine. Dies ist gleichzeitig die energetisch niedrigste Struktur (Abbildung 6.5), was an Hand der Übereinstimmung des elektronischen Ursprungs mit der Simulation festgestellt wurde. Im simulierten Spektrum (Abbildung 6.6) ist die Übereinstimmung der elektronischen Struktur mit der gemessenen im Bereich bis 600 cm^{-1} deutlich.

Das gemessene Spektrum (Abbildung 6.4) ist in vier Hauptsignalgruppen zu unterteilen, die jeweils einige Signale beinhalten. Die Signalgruppe c beinhaltet dabei die deutlich intensivsten Signale. Der Abstand zwischen den einzelnen Signalgruppen ist nicht gleichmäßig. Zwischen a ($276,5\text{ nm} - 275,9\text{ nm}$) und b ($271,0\text{ nm} - 270,4\text{ nm}$) liegen $4,5\text{ nm}$, zwischen b und c ($269,8\text{ nm} - 269,2\text{ nm}$) 1 nm und c und d ($269,2\text{ nm} - 268,8\text{ nm}$) gehen ineinander über. Der elektronische Ursprung ist sehr schmal und intensiv in der Signalgruppe a zu sehen. Das Cluster-Spektrum zeigt deutlich, dass die Signale aus mehreren, schmalen Banden erzeugt werden.

In [32] wird nur die Signalgruppe a untersucht. Das in dieser Arbeit gemessene Spektrum unterscheidet sich sowohl in den relativen Intensitäten der auftretenden Signale als auch in deren Anzahl. Ein Großteil der in Signalgruppe a auftretenden Banden

kann mit der Struktur in Abbildung 6.5 erklärt werden (vergleiche auch Abbildung 6.6). Die hier berechnete Struktur ist deutlich anders als in [32]. Dort sind die beiden Anisol-Ringe übereinander gelegt (π -*stacking*), wobei die Ethergruppen den größtmöglichen Abstand zueinander einnehmen. Argumentiert wird über die Berechnungen von *Zehnacker et al.* [125] für den Anisol+Benzol-Cluster: Nur wenn der Winkel zwischen den Dipolmomenten der beiden beteiligten Aromaten 0° oder 180° beträgt, tritt ein einzelnes Signal für den elektronischen Ursprung auf. [125] In Abbildung 6.5 beträgt dieser Winkel 50° im Grundzustand. Trotzdem ergibt sich in der Simulation des Spektrums der Struktur in Abbildung 6.5 nur ein einzelnes Signal für den elektronischen Ursprung (Abbildung 6.6).

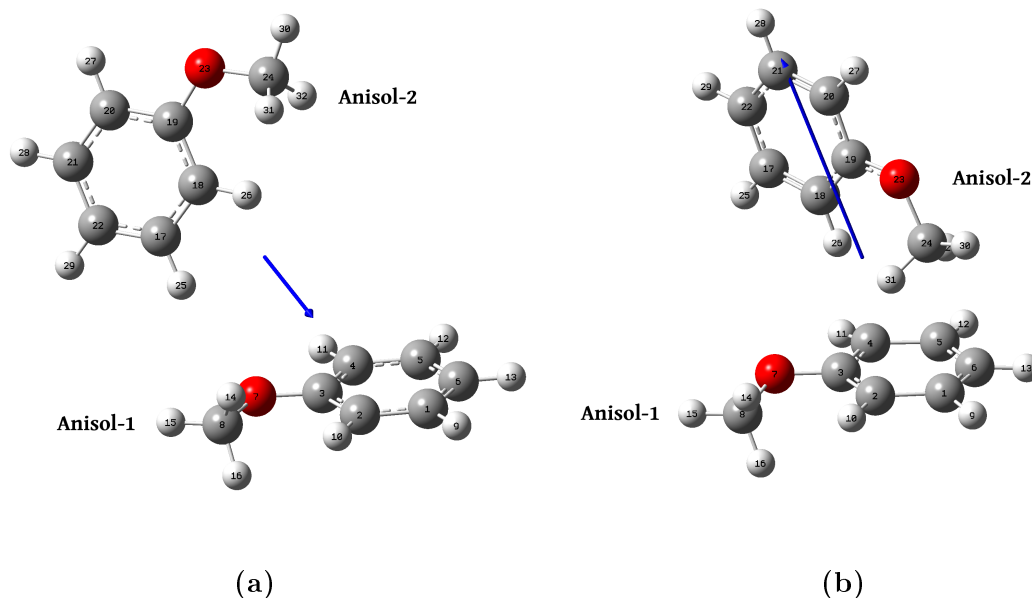


Abb. 6.5.: Berechnete Strukturen des Anisol-Dimers im Grund- (a) und ersten angeregten Zustand (b). Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke des Dipolmomentes an, im angeregten Zustand skaliert mit 0,3.

Während der Anregung durchläuft das Anisoldimer eine Strukturänderung. Im Grundzustand (Abbildung 6.5a) interagiert O_7 mit dem nahezu senkrecht darauf stehenden Ring des anderen Anisols, während im angeregten Zustand (Abbildung 6.5b) die Ether-

gruppe des einen Anisols mit den Ring-Kohlenstoffatomen des anderen interagiert (H_{30} , H_{31} und H_{32} mit C_1 , C_6 und C_5).

Die Ladungsverteilung der beiden Anisol-Monomere ist unterschiedlich. In dem in Abb 6.5a liegenden Anisol, im folgenden Anisol-1 benannt, sind die beiden *ortho*-Kohlenstoffatome zur Ethergruppe stärker positiv geladen als die restlichen. Der *ipso*- und die beiden *meta*-Kohlenstoffatome sind ungefähr gleich negativ geladen. Der *para*-Kohlenstoff trägt die niedrigste Ladung, die Ethergruppe hat eine erwartete Ladungsverteilung. Letztere hat im Anisol-2 die gleiche Ladungsverteilung. Das *ortho*-Kohlenstoffatom C_{18} konzentriert die positive Ladung im Ring auf sich. C_{17} und C_{19} sind am stärksten negativ geladen. An der Ladungsverteilung in Anisol-2 ändert sich durch die Anregung wenig. Die nicht an der Wechselwirkung beteiligten Ringatome haben ihre Ladung anders verteilt als im Grundzustand. Das Ether-Kohlenstoffatom, C_{24} , ist etwas stärker negativ geladen, wodurch die Methyl-Wasserstoffatome etwas stärker positiv geladen sind. Die ausgebildete Wasserstoffbrückenbindung wird stärker, was auch mit der Rotverschiebung des elektronischen Ursprungs untermauert wird.

Beide Anisol-Moleküle bleiben in der Anregung planar (vergleiche Abbildung 6.5a mit Abbildung 6.5b). Das Dipolmoment dagegen ändert sich von 2,3 D auf 15,4 D. Die Wasserstoffbrückenbindung verkürzt sich von 2,9 Å auf 2,7 Å. Außerdem bilden sich im angeregten Zustand zwei Brückenbindungen aus (zwischen C_1 und H_{31} und zwischen C_5 und H_{32}). Der Energieunterschied zwischen Grund- und angeregten Zustand beträgt $-0,15$ Ha ($-4,28$ eV). Außer der Drehung der Ethergruppe des Anisol-2 zum Ring des Anisol-1 dreht sich der Ring des Anisol-2 von C_3 in Richtung C_4 . Der Anisol-2-Ring steht dabei senkrecht auf der Ebene des Anisol-1.

Die Simulation des Spektrums der ersten drei und der 20. Normalmode von Struktur II ist in Abbildung 6.6 zu sehen. Nicht alle Signale können mit dieser Struktur erklärt werden, aber die energetisch niedrigsten können mit PGOPHER zugeordnet werden. Die intensivsten Signale, aus den Signalgruppen b-d in Abbildung 6.4, resultieren nicht aus dieser Struktur, sondern müssen von mindestens einem anderen Strukturisomer erzeugt werden. Auffällig ist, dass nur eine Grundschiwingung auftritt, nämlich die der Mode ν_2 bei $17,57\text{ cm}^{-1}$. Alle anderen mittels der Simulation zugeordneten Schwingungen sind Kombinationen mit dem Oberton von ν_1 . Die Signale sind in Tabelle C.1 zugeordnet und in Abbildung C.1 dargestellt. Die erste Normalmode ist eine β_2 -Mode

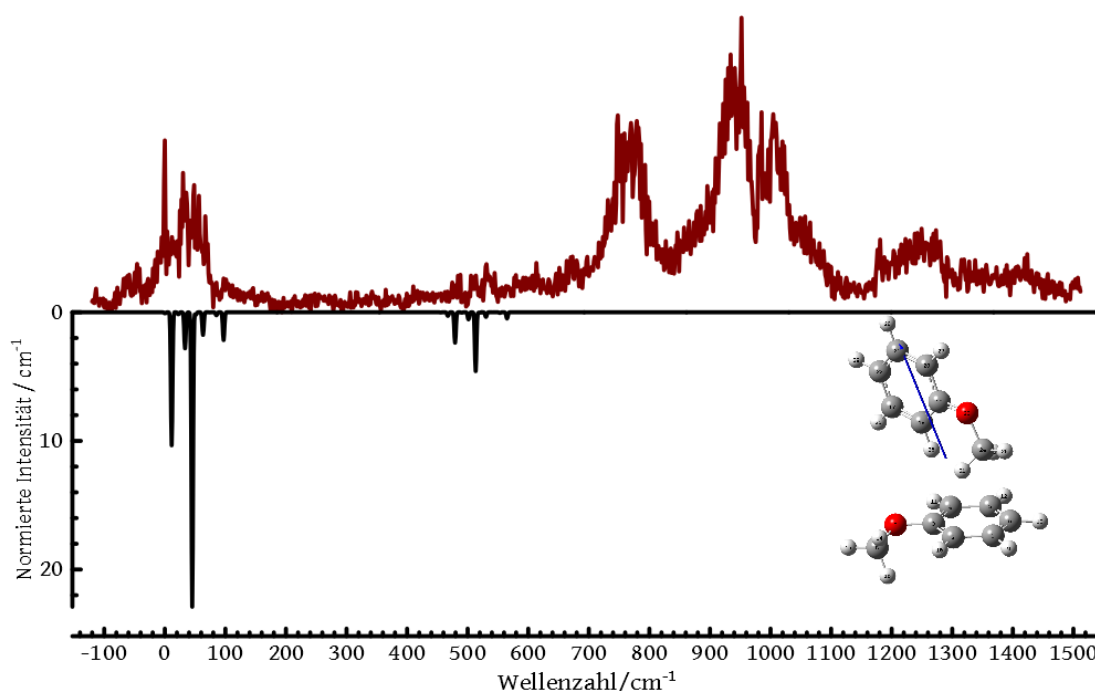


Abb. 6.6.: Vergleich des simulierten Spektrums von Struktur II (Abbildung 6.5 unten, schwarz) mit dem experimentellen Spektrum des Anisoldimers (oben, rot). Die Simulation wurde unter Einbeziehung der 1.-3. und der 20. Normalmoden durchgeführt. Dabei durften die ersten drei Normalmoden bis zu drei Quanten aufnehmen. Die Signalbreite wurde mit 3 cm^{-1} angenommen, die Temperatur mit 10 K.

(siehe Abbildung C.1a). Dabei rotiert das Anisol-1 um seinen Ringmittelpunkt und das Anisol-2 um die Bindung C_{19} und C_{20} .

Die zweite Normalmode, zu sehen in Abbildung C.1b, ist eine ρ_1 -Schwingung. Die beiden Anisol-Moleküle rotieren um jeweils eine eigene Rotationsachse. Im Anisol-1 verläuft diese durch C_1 und C_4 , in Anisol-2 durch C_{19} und C_{22} .

Die dritte Normalmode ist eine σ -Schwingung (siehe Abbildung C.1c). Anisol-2 rotiert dabei um C_{20} , während Anisol-1 nur den Abstand zwischen den Ringen vergrößert.

Mode ν_{20} ist eine Schwingung, in der nur das Anisol-1 angeregt wird (vergleiche Abbildung C.1d). Es führt die *out-of-plane*-Schwingung 4 aus. Diese Mode tritt nur in Kombination mit ν_1 und ν_2 auf.

6.2. Das Cluster-Verhalten unpolarer Cluster-Partner

Im Folgenden werden die Cluster mit unpolaren Cluster-Partnern des Anisols untersucht (Abbildung 6.7). Dabei wird zuerst das Monomer-Spektrum und anschließend das Cluster-Spektrum besprochen. Die Cluster-Partner sind dabei nach der Anzahl und der Position ihrer Substituenten sortiert.

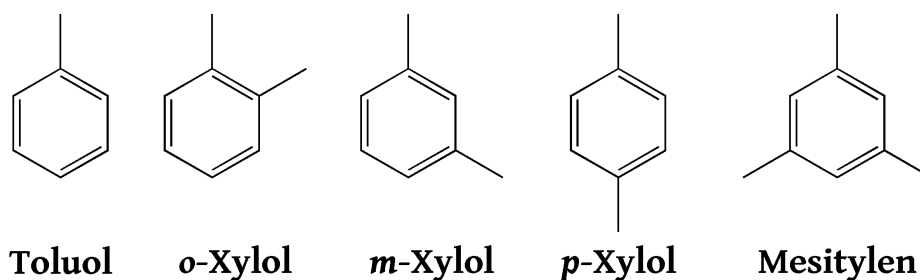


Abb. 6.7.: Übersicht der untersuchten unpolaren Cluster-Partner des Anisols.

6.2.1. Der Cluster-Partner Toluol

Toluol ist ein strukturell einfaches Molekül, das bekannt dafür ist höhere Cluster zu bilden. Häufig werden ToF-Massenspektrometer mit dem Toluol-Dimer, -Trimer, -Quatramer usw. im Massenbereich bis m/z 500 kalibriert. Das Toluol-Dimer wurde bereits 1984 von *Bernstein et al.* untersucht. [34] Aufgrund seiner Tendenz zum Clustern wurde das Toluol dem Anisol als Cluster-Partner angeboten und die elektronische Struktur untersucht.

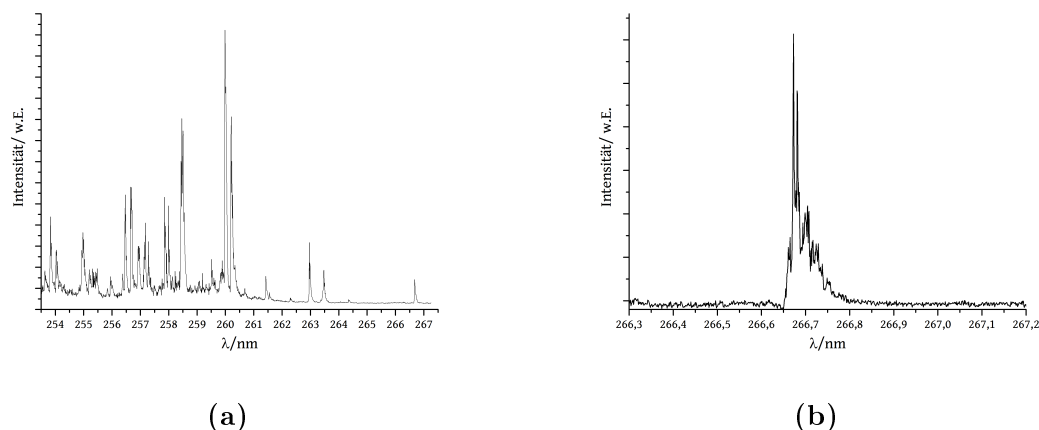


Abb. 6.8.: Experimentell bestimmte ReMPI-Spektren von Toluol. (a) Übersichtspektrum im Wellenlängenbereich von 267 nm – 255 nm, (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs mit teilweise aufgelösten Rotationsbanden.

6.2.1.1. Untersuchung des isolierten Chromophors Toluol

In Abbildung 6.8 ist das ReMPI-Spektrum von Toluol zu sehen. Es wurde in einem Wellenlängenbereich von 255 nm – 270 nm und einer Schrittweite von 0,01 nm/step aufgenommen (23 Mittelungen). Der elektronische Ursprung liegt in Übereinstimmung mit *Gunzer* bei 266,6 nm ($37\,509\text{ cm}^{-1}$). [126] Die Schwingungen wurden mittels *Gardner et al.* [127] und eigenen Rechnungen zugeordnet. Die genauen Zuordnungen sind in Tabelle D.1 zu finden. Das Spektrum wird dominiert von Kombinationen und Grundschrwingungen der *in-plane*-Moden 6, 12 und 19. Die Kombinationschwingungen führen dazu, dass Signale aufgespalten werden (Beispiel bei [127]). Die eigenen Berechnungen, die der Simulation zugrunde liegen, sind für dieses Beispiel zu ungenau: In Abbildung D.1 ist dies in der fehlenden Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentell bestimmtem Spektrum zu sehen.

Die gerechneten Strukturen von Toluol im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand sind in Abbildung 6.9 zu sehen. Dieses Molekül ist in beiden Zuständen planar und erfährt durch die Anregung keine Strukturänderung.

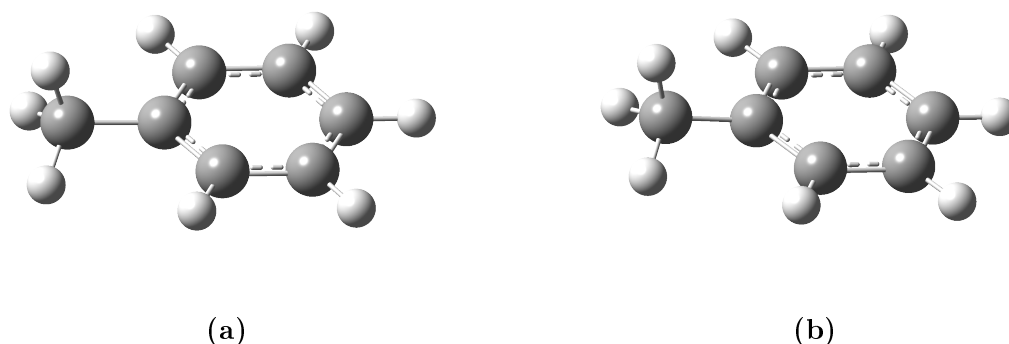


Abb. 6.9.: Berechnete Strukturen von Toluol (a) im Grund- und (b) im ersten elektronisch angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT.

6.2.1.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+Toluol-Cluster

In Abbildung 6.10 ist das ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters zu sehen, das entsprechende Massenspektrum, mit dem Massesignal des Clusters bei m/z 200, ist in Abbildung A.1 gezeigt. Es wurde bei 276 nm aufgenommen. Auffällig ist der erhöhte Untergrund im ReMPI-Spektrum im Vergleich zum Monomer-Spektrum. Dieser erhöhte Untergrund kann durch mehrere Faktoren begründet werden: Zerfall von höheren Clustern und ausgebildete Strukturisomere. Höhere Cluster zerfallen und werden auf der gleichen Massenspur detektiert, absorbieren aber nicht bei den gleichen Wellenlängen wegen unterschiedlich ausgebildeter Strukturen. Ein weiterer Grund ist, dass mehrere Strukturisomere des Clusters gebildet werden, die alle leicht verschoben absorbieren.

Im Folgenden wird das Cluster-Spektrum mit dem Toluol-, dem Anisol-Monomer und dem Anisoldimer verglichen (siehe Abbildungen 6.10 und 6.11). Dabei wird nur das Auftreten der Schwingungen nicht jedoch die Intensitätsverhältnisse berücksichtigt. Schwingungen, die in den jeweils verglichenen Spektren auftreten, werden mit einer gestrichelten grauen Linie gekennzeichnet.

Das Spektrum des Toluol-Clusters (Abbildung 6.10a) zeigt eine deutlich andere Struk-

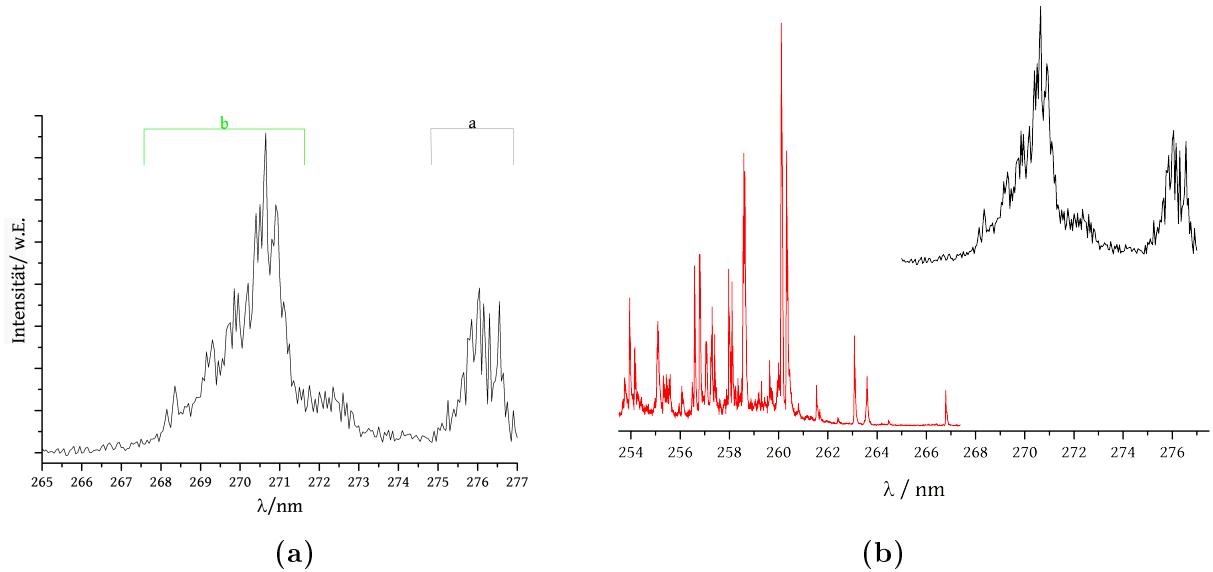


Abb. 6.10.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters im Wellenlängenbereich von 265 nm – 277 nm. (b) Vergleich des Toluolmonomer-Spektrums (rot) mit dem Anisol+Toluol-Cluster-Spektrum (schwarz). Durch die starke Rotverschiebung des Cluster-Spektrums sind keine Übereinstimmungen der Spektren zu sehen.

tur als das des Toluol-Monomers (Abbildung 6.10b). Der elektronische Ursprung wurde durch das Clustern von 266,6 nm auf 276,9 nm um über 10 nm rotverschoben. Anders als im Monomerspektrum treten die Signale in zwei Hauptsignalgruppen (a: 277 nm – 275 nm und b: 271 nm – 268 nm) auf, wobei die zweite Signalgruppe deutlich intensiver ist als die erste. Der Abstand zwischen den beiden Signalgruppen beträgt 4 nm, was ein deutlich geringerer Abstand ist als zwischen dem 0-0-Übergang und der 12-Mode (259,8 nm) des Monomers (6 nm, siehe Abbildung 6.8a und 6.10b). Die Intensitätsverteilung in den Spektren ist nicht vergleichbar (6.10b), auch treten keine Signale des Toluolmonomer-Spektrums im Cluster-Spektrum auf. Wird von einer ähnlichen Signalbreite in dem Cluster-Spektrum im Vergleich zum Monomerspektrum ausgegangen, ergeben sich im Spektrum einhüllende Funktionen von mehreren Signalen (vergleiche Abbildung 6.13).

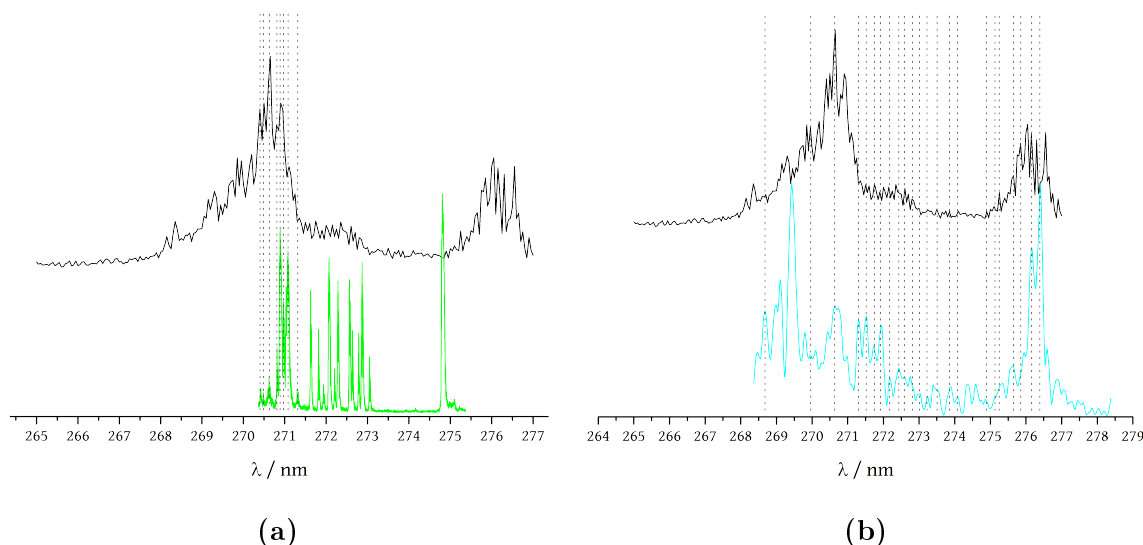


Abb. 6.11.: (a) Vergleich des Anisolmonomer-Spektrums (grün) mit dem Anisol+Toluol-Cluster-Spektrum (schwarz). (b) Vergleich des Anisoldimer-Spektrums (blau) mit dem Anisol+Toluol-Cluster-Spektrum (schwarz). Übereinstimmende Signale in beiden Spektren sind durch senkrechte, graue Linien gekennzeichnet.

Beim Vergleich vom Anisolmonomer (6.11a) dagegen treten einige übereinstimmende Schwingungen im Cluster-Spektrum auf. Diese Anisol-Schwingungen (6b, 6a, 16a, 9b) liegen im Cluster-Spektrum in den Flanken der Signale. Nur eine trifft das Maximum eines Signals im Cluster-Spektrum. Diese Signale sind in der Simulation nicht zu finden, da dort nur intermolekulare Schwingungen mit einbezogen wurden.

Der elektronische Ursprung des Cluster-Spektrums ist verglichen mit dem Spektrum des Anisoldimers (Abbildung 6.4 und 6.11b) um 1 nm rot verschoben. Im Gegensatz zur Hypothese von *Barone et al.* [123], die besagt, dass es unerheblich sei, welcher Cluster Partner Anisol angeboten werde, gibt Abbildung 6.11b deutliche Unterschiede in den Spektren wieder. Trotzdem gibt es einige Übereinstimmungen in den Schwingungen im Bereich von 271,5 nm – 275,5 nm. In beiden Spektren treten die Signale kaum aus dem Untergrund hervor. Wenn eine Struktur des Anisol+Toluol-Clusters existiert, die dem Anisoldimer ähnelt, ist es eine untergeordnete Struktur. Dies ist auch an der Abwesenheit der signifikanten Signale des Anisoldimers im Cluster-Spektrum zu erkennen. Daraus ergibt sich, dass der gemessene Anisol+Toluol-Cluster

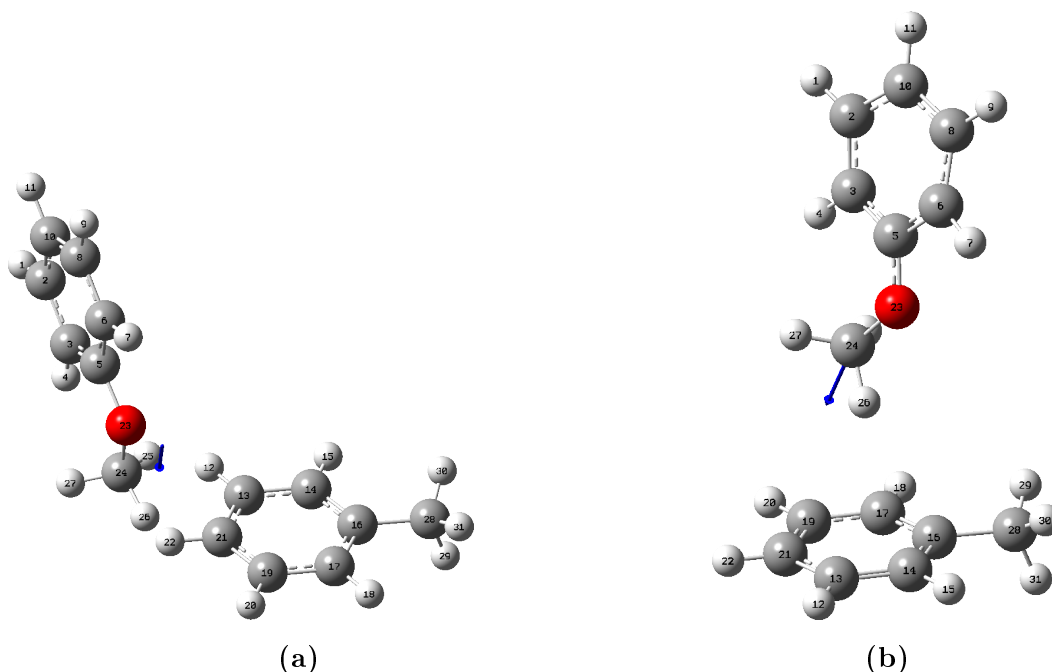


Abb. 6.12.: Berechnete Strukturen des Anisol+Toluol-Clusters im Grund- (a) und im ersten angeregten Zustand (b). Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke des Dipolmomentes an.

eine andere räumliche Struktur als das Anisoldimer aufweisen muss.

Das Toluol kann sich im Anisol+Toluol-Cluster unterschiedlich anordnen. Eine Möglichkeit der Anordnung ist in Abbildung 6.12 zu sehen. Die Methylgruppe des Toluols kann sich vielfältig im Bezug zur Ethergruppe anordnen. Diese Möglichkeiten wurden wegen begrenzter Rechenzeit nicht alle berechnet und simuliert. Es wurden je eine Struktur für vorrangige Wasserstoffbrückenbindungen, für π - π -Wechselwirkungen und für σ - π -Wechselwirkungen sowohl im Grundzustand als auch im ersten angeregten Zustand berechnet (siehe Abbildung 6.12, 6.14 und 6.16). Über die Simulation kann zugeordnet werden, dass die in Abbildung 6.16 gezeigte Struktur mit einer Energie im Grundzustand von $-618,14 \text{ Ha}$ ($-16,820 \text{ keV}$) und im angeregten Zustand von $-617,98 \text{ Ha}$ ($-16,816 \text{ keV}$) die energieärmste Struktur ist. Der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen entspricht $0,16 \text{ Ha}$ ($4,00 \text{ eV}$).

Der in Abbildung 6.12 gezeigte Cluster von Anisol+Toluol unterliegt während der elektronischen Anregung einer deutlichen Strukturänderung (vergleiche Abbildung 6.12a und 6.12b). Im Grundzustand liegt der Cluster in einer Kreuzform vor, während er im angeregten Zustand eine T-Form annimmt. Die Methylgruppe des Toluols nimmt im Grundzustand eine weit entfernte Position (6,94 Å) zur Ethergruppe ein, durch die Anregung wird sie deutlich zu ihr hingedreht (5,56 Å). Die Anregung bewirkt beim Anisol-Molekül, dass die Planarität aufgehoben wird. Die Winkel der Kohlenstoffatome im Ring ohne Ethergruppe bilden im Grundzustand jeweils 120°-Winkel aus, während sie im angeregten Zustand auf 118° bzw. 119° gestaucht werden. Der Winkel über den Ether-Kohlenstoff vergrößert sich um 3° auf 122°. Durch die Strukturänderung ändert sich das Dipolmoment von 1,5 D zu 1,8 D und in der Richtung. Daraus resultiert eine starke *Franck-Condon*-Aktivität, die für die verbreiterten Signale verantwortlich ist. [44]

Die Simulation des Spektrums der 1.-7., der 22. und der 23. intermolekularen Schwingungen von Struktur I ist in Abbildung 6.13 zu sehen. Nicht alle Signale im gemessenen Spektrum können mit dieser einen Struktur erklärt werden. Es finden sich bei einigen Signalen Übereinstimmungen, die mit PGOPHER zugeordnet werden konnten. Deutlich zu sehen ist, dass der elektronische Ursprung des gemessenen Spektrums nicht von dem Strukturvorschlag in Abbildung 6.12 stammt, sondern von einem anderen Isomer herrührt (siehe Abbildungen 6.17 und 6.16). Der elektronische Ursprung von Struktur I tritt im gemessenen Spektrum bei 50 cm^{-1} auf. Die weiteren Signale sind in Tabelle E.1 zugeordnet und beschrieben. In Abbildung E.1 und E.2 sind die zugeordneten Normalschwingungen in aufsteigender Energie zu sehen. Auffällig ist, dass keine Grundschwingungen im Spektrum zu sehen sind. Es treten nur Kombinationen von mindestens fünf Normalmoden auf. Im simulierten Spektrum sind nur einhüllende Gaußfunktionen zu sehen. Darunter liegen sehr viele einzelne Linien. Zugeordnet in Tabelle E.1 sind jeweils die intensivsten Linien der Simulation zu den Signalmaxima des gemessenen Spektrums.

Die Kombination der zweiten Obertöne von ν_2 (β_2) und ν_4 (σ) und der ersten Obertöne von ν_5 (β_1) und ν_6 (ρ_2) tritt in den meisten zugeordneten Signalen auf. Sie wird im Weiteren mit ξ bezeichnet.

Die erste Normalmode ist eine ρ_1 -Schwingung (siehe Abbildung E.1a). Dabei rotie-

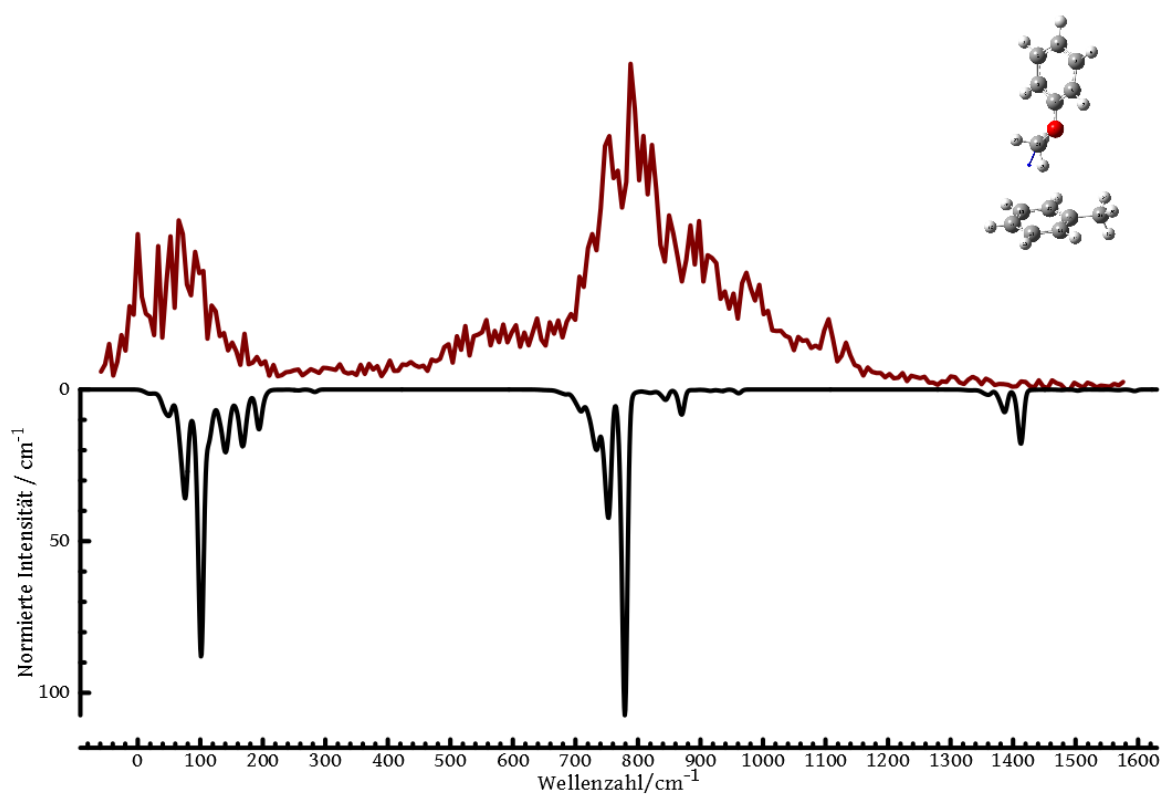


Abb. 6.13.: Vergleich des simulierten Spektrums (unten, schwarz) von Struktur I (Abbildung 6.12) mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot). Die Simulation wurde unter Einbeziehung der 1.-7., der 22. und der 23. Normalmoden durchgeführt. Dabei durften die ersten drei Normalmoden bis zu drei Quanten aufnehmen. Die Signalbreite wurde mit 8 cm^{-1} angenommen, die Temperatur mit 10 K.

ren das Anisol und das Toluol jeweils um eine eigene Achse. Im Anisol liegt diese Rotationsachse durch C_5 und C_{10} . Beim Toluol verläuft die Achse durch C_{13} und C_{17} . Die zweite Normalmode ist eine β_2 -Mode (siehe Abbildung E.1b). Dabei rotiert das mit der Methylgruppe zentral über dem Ringmittelpunkt des Toluols stehende Anisol um C_5 und das Toluol in entgegengesetzter Richtung um seinen Ringmittelpunkt.

In Abbildung E.1c ist die dritte Normalmode gezeigt. Sie ist eine τ -Schwingung. Dabei rotiert das Toluol um eine Achse durch C_{14} und C_{21} . Das Anisol rotiert um C_5 und tritt dabei aus der Ringebene heraus.

Die vierte Normalmode ist eine σ -Schwingung (siehe Abbildung E.1d). Die beiden Cluster-Partner schwingen aufeinander zu. Dabei wird der Abstand zwischen dem Toluolring und der Anisolmethylgruppe reduziert.

Die fünfte Normalmode, die eine β_1 -Schwingung ist, ist in Abbildung E.1e gezeigt. Dabei wippen beide Cluster Partner um jeweils eine Achse. Beim Anisol ist das die Achse durch C_2 und C_6 . Bei Toluol liegt die Achse durch C_{14} und C_{28} .

Bei der sechsten Normalmode rotiert die Methylgruppe des Toluols um die eigene Achse. Die Schwingung ist somit eine ρ_2 -Schwingung (siehe Abbildung E.1f). Das Anisol ist an dieser Normalmode nicht beteiligt.

Bei der siebten Normalmode ist das Anisol ebenfalls nicht beteiligt. Das Toluol rotiert um die Achse der Bindungen zwischen C_{15} und C_{14} und C_{20} und C_{21} (siehe Abbildung E.2a, ρ_2 -Schwingung).

Bei der 22. Normalmode wird nur das Anisol angeregt. Dabei führt es eine 10a-Schwingung aus (siehe Abbildung E.2b).

Auch bei der 23. Normalmode ist das Toluol unbeteiligt. Das Anisol macht eine 4-Schwingung.

In Abbildung 6.14 ist eine weitere Anordnungsmöglichkeit des Anisol+Toluol-Clusters zu sehen. Dabei steht das Anisol senkrecht zum Toluol. Durch die Anregung ändert sich das Dipolmoment des Clusters in Stärke und Ausrichtung. Das Dipolmoment erhöht sich um das zehnfache von 1,60 D auf 16,08 D, dreht sich vom Toluol weg und verläuft entlang des Anisols. Während der Anregung richtet sich das Anisol auf, es dreht sich mit der Ethergruppe zum Toluol hin. Im Grundzustand beträgt der Winkel zwischen den C-Atomen C_{22} , C_{19} und C_2 $106,5^\circ$, im ersten angeregten Zustand verkleinert er

sich auf $95,5^\circ$.

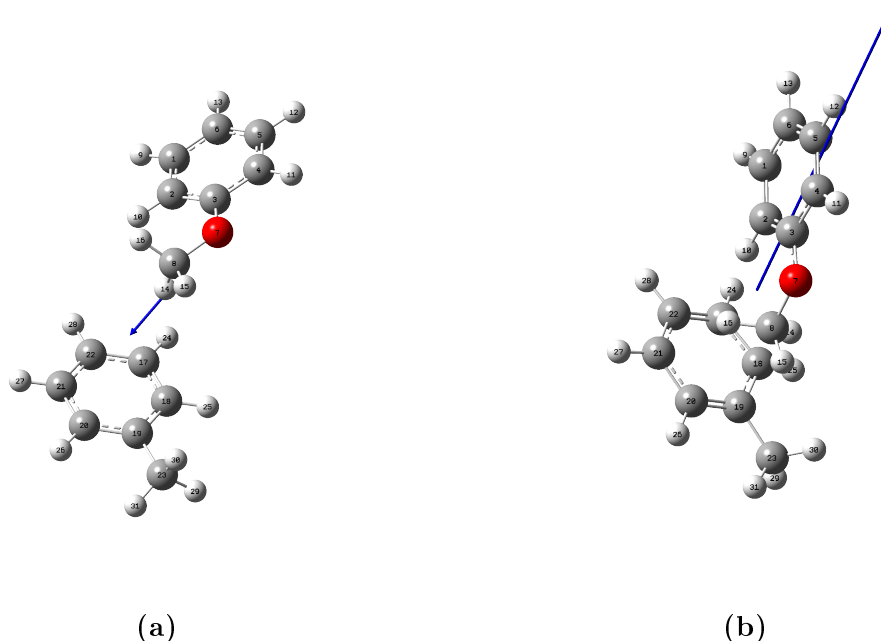


Abb. 6.14.: Berechnete Strukturen des Anisol+Toluol-Clusters Struktur II im Grund- (a) und ersten angeregten Zustand (b). Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke (in (b) skaliert mit 0,3) des Dipolmomentes an .

Durch die veränderte Ladungsverteilung im angeregten Zustand und dem daraus folgenden Doppelbindungscharakter der Ethergruppe reduziert sich der Winkel zwischen der Ethergruppe und dem Ring von $128,3^\circ$ auf $122,1^\circ$. Bei der Anregung bildet die Methylgruppe des Anisols einen geringeren Winkel ($56,4^\circ$ zu $50,1^\circ$) zur Toluolmethylgruppe aus. Dieser Winkel wird über C_{19} stabilisiert.

Der Toluolring wird durch die Anregung etwas aus der ursprünglich planaren Struktur herausgedrückt. Insgesamt ist der Abstand zwischen den beiden Cluster-Partnern im angeregten Zustand geringer als im Grundzustand. Der Abstand zwischen den beiden sich am nächsten kommenden Kohlenstoffatomen beträgt im Grundzustand $4,5 \text{ \AA}$ (Abstand zwischen C_8 und C_{17}) und im ersten angeregten Zustand $3,2 \text{ \AA}$ (Abstand zwischen C_8 und C_{19}). Zusätzlich dazu werden das C_{18} und das C_{21} , die eine deutlich

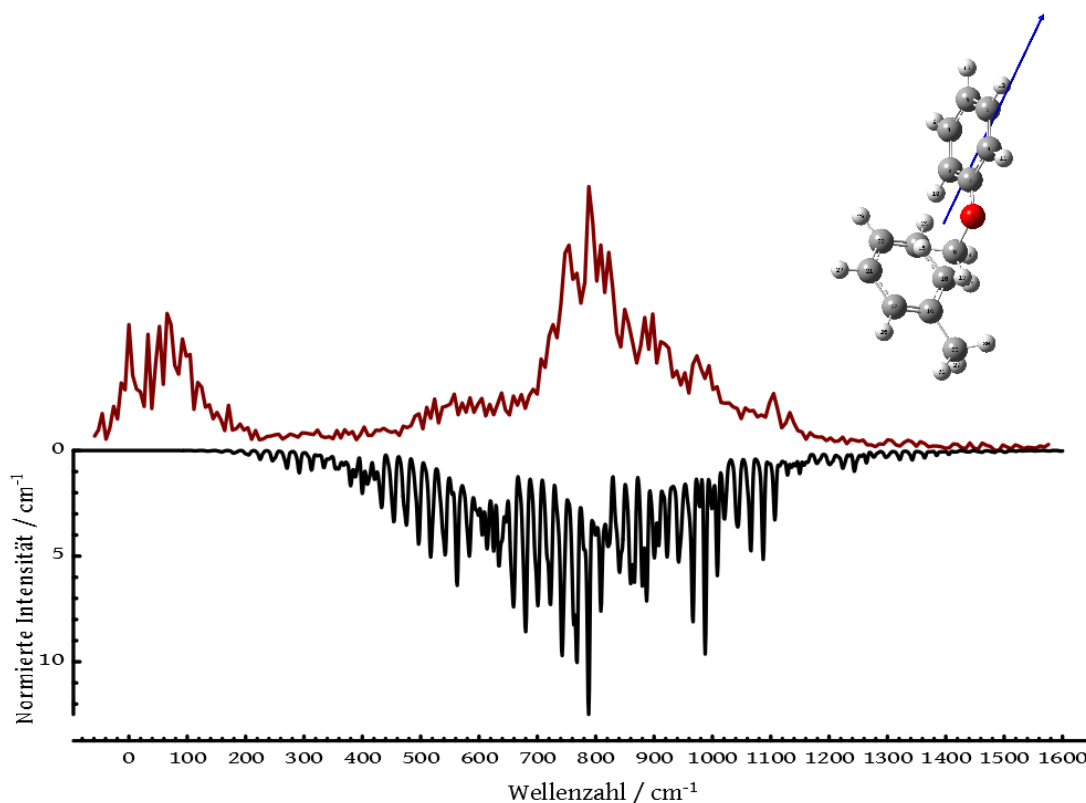


Abb. 6.15.: Vergleich des simulierten Spektrums von Struktur II (Abbildung 6.14 unten, schwarz) mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot). Die Simulation wurde unter Einbeziehung der ersten zwölf Normalmoden durchgeführt. Dabei durften die ersten drei Normalmoden bis zu drei Quanten aufnehmen. Die Signalbreite wurde mit 5 cm^{-1} angenommen, die Temperatur mit 15 K.

negativere Ladung als im Grundzustand tragen, vom Anisol- C_2 stärker angezogen. Die elektronische Anregung hat im Toluol einen deutlich größeren Einfluss auf die Ladungsverteilung als im Anisol. Der Anisol-Ring ist am substituierten Kohlenstoffatom im angeregten Zustand aufgeweitet gegenüber dem Grundzustand ($120,9^\circ$ zu $119,8^\circ$). Dadurch ist der Winkel von C_2 und C_5 zu ihren jeweiligen Nachbarn etwas gestaucht. Der Ring ist nicht symmetrisch, sondern in der Ebene verzerrt. Beim Toluol tritt der gleiche Effekt auf, hier verzerrt sich der Ring nicht so sehr in der Ebene, die Verzerrung ist außerhalb der Ebene deutlicher.

Wird das zugehörige Spektrum der Struktur aus Abbildung 6.14 simuliert, ergibt sich das Spektrum in Abbildung 6.15. Bei der Simulation wurden die ersten zwölf Normalmoden einbezogen, wobei die ersten drei Normalmoden mit bis zu drei Schwingungsquanten angeregt werden können. Dabei wurde eine Signalbreite von 5 cm^{-1} angenommen. Unter jedem simulierten Signal liegen mehrere Signale. Die Zuordnung der Schwingungen zu den Signalen ist in Tabelle E.2 zu sehen. Die Struktur ist nicht die energetisch günstigste, weshalb auch dieses Spektrum nicht beim gemessenen 0-0-Übergang beginnt. Der elektronische Ursprung dieser Struktur ist im Spektrum nicht zu sehen.

Alle auftretenden Signale sind Kombinationsschwingungen aus mindestens drei Normalmoden und deren Obertönen. Viele Signale sind Teil einer Progression, wobei unter den gegebenen Simulationseinstellungen nur die ersten drei Schwingungen progressiert werden können. In Tabelle E.2 ist die Zuordnung zu einer Progression mit einem Buchstaben oder einer Kombination aus Buchstaben und Zahlen gekennzeichnet. Welche Normalmode progressiert, ist in den entsprechenden Spalten zu lesen.

Anders als bei Struktur I ist die erste Normalmode, die am häufigsten an einer Progression beteiligt ist, eine β_2 -Mode (siehe Abbildung E.3a). Dabei rotiert das mit der Methylgruppe zentral über dem Ringmittelpunkt des Toluols stehende Anisol um C_3 und das Toluol in entgegengesetzter Richtung um seinen Ringmittelpunkt. Die vielen Progressionen kommen dadurch zustande, dass die Geometrieänderung durch die Anregung über diese Schwingung in Kombination mit ν_2 und ν_3 verläuft.

Die zweite Normalmode tritt nur in ihrem zweiten und dritten Oberton in den Kombinationsschwingungen auf, der Grundton ist nicht zu sehen. Sie ist ein ρ_1 -Schwingung (siehe Abbildung E.3b). Dabei rotieren das Anisol und das Toluol jeweils um eine eigene Rotationsachse. Im Anisol liegt diese Rotationsachse durch C_3 und C_6 . Beim Toluol verläuft die Achse durch die Bindung zwischen C_{17} und C_{22} und C_{19} und C_{20} .

Die dritte Normalmode ist eine von zwei σ -Schwingungen (siehe Abbildung E.3c). Hierbei rotiert das Anisol um C_3 . Das Toluol verschiebt sich in Richtung des Anisols und verkleinert somit den Abstand zwischen den beiden Cluster Partnern.

Eine weitere ρ_1 -Schwingung ist die vierte Normalmode (siehe Abbildung E.3d). Dabei schwingt das Toluol dem Anisol entgegen. Die Achse verläuft durch die Bindung zwischen C_{18} und C_{19} und C_{20} und C_{21} . Das Anisol dreht sich entgegen der Richtung in ν_3

und schwingt gleichzeitig geringfügig in Richtung des Ringmittelpunktes des Toluols. Die fünfte Normalmode ist eine Wipp-Schwingung (siehe Abbildung E.4a). Die Achse des Toluols läuft dabei durch die Methylgruppe, C_{19} und C_{20} . Die Achse des Anisols verläuft dagegen durch C_1 und C_4 . Der Abstand der Methylgruppe zum Ringmittelpunkt wird durch diese Schwingung verringert.

Die zweite σ -Schwingung ist Normalmode sechs (siehe Abbildung E.4b). Das Anisol dreht sich um C_1 , während das Toluol auf das Anisol zuschwingt. Auch mit dieser Schwingung wird der Abstand zwischen der Methylgruppe des Anisols und dem Ringmittelpunkt des Toluols verringert.

Die siebte Normalmode setzt sich aus der 10b-Schwingung des Anisols und der 10a-Schwingung des Toluols zusammen (siehe Abbildung E.2a). Die Anisolmethylgruppe schwingt auf und ab, ohne dass der Abstand zum Toluolring beeinflusst wird. Die 10a-Schwingung des Toluols ist weniger stark ausgeprägt, weshalb auch von dieser Seite der Abstand zur Methylgruppe nur wenig geändert wird.

Bei der achten Normalmode wird das Anisol so gut wie nicht angeregt, während die Methylgruppe des Toluols um die eigene Achse rotiert. Die Schwingung ist somit eine σ_2 -Schwingung (siehe Abbildung E.4d).

Die neunte Normalmode ist eine Kombination aus einer σ_2 -Schwingung der Methylgruppe des Anisols, der 10b-Schwingung des Toluols und der σ_2 der Toluolmethylgruppe (siehe Abbildung E.5a).

Bei der zehnten Normalmode rotiert nur die Methylgruppe des Anisols (siehe Abbildung E.5b, σ_2 -Schwingung). Die Ringe bleiben nahezu unbewegt.

Die elfte Normalmode taucht im Spektrum nicht auf. In der Simulation wäre sie erlaubt, das heißt ihre Abwesenheit im Spektrum resultiert aus einer Nicht-Anregung.

Auch in der zwölften Normalmode ist das Toluol nahezu bewegungslos. Das Anisol dagegen führt eine 15-Schwingung durch.

In Abbildung 6.16 ist die energieärmste der berechneten Strukturen zu sehen. Die Struktur im angeregten Zustand sieht ähnlich aus wie in Abbildung 6.14a. Die Energieunterschiede der beiden Strukturen betragen im Grundzustand $6,41 \cdot 10^{-5}$ Ha und im ersten angeregten Zustand $5,59 \cdot 10^{-5}$ Ha. Der Energieunterschied zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand wird zu $-0,16$ Ha ($-4,35$ eV) ermittelt.

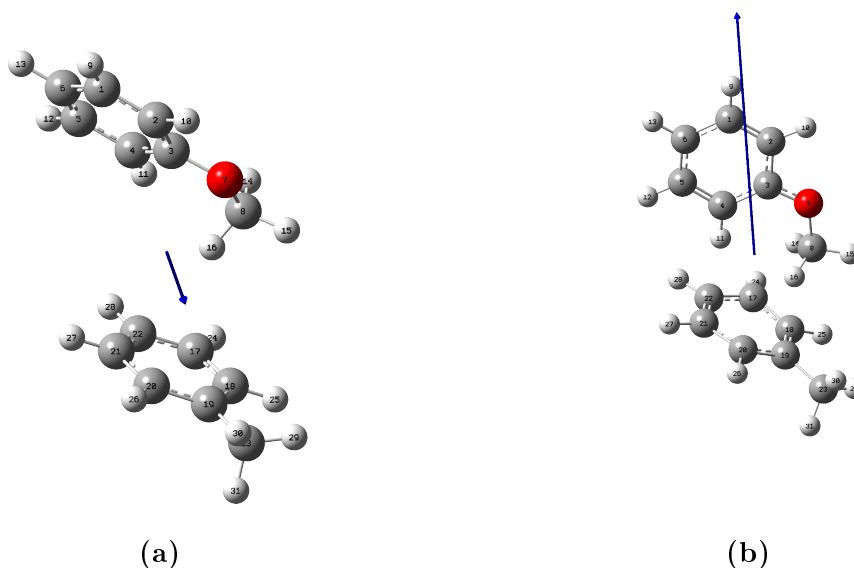


Abb. 6.16.: Berechnete Strukturen des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur III, im Grund- (a) und ersten angeregten Zustand (b). Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke (in (b) nicht maßstabsgetreu) des Dipolmomentes an.

Der größte Unterschied liegt im Winkel des Anisols zur Toluol-Methylgruppe und in der Richtung des Dipolmoments. Wie in Struktur II verzehnfacht sich das Dipolmoment durch die Anregung von 1,66 D auf 16,08 D. Auch in dieser Struktur richtet sich das Anisol durch die Anregung auf. Die Ethergruppe wird durch das C_{19} des Toluols angezogen. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe des Anisols werden durch die positiven Teilladungen der Kohlenstoffe C_{17} und C_{20} stabilisiert.

Der Winkel zwischen C_{22} , C_{19} und C_4 beträgt im Grundzustand $59,0^\circ$, im angeregten Zustand $50,3^\circ$. Der Winkel zwischen der Ethergruppe und dem Anisolring vergrößert sich durch die Anregung von $118,2^\circ$ auf $122,2^\circ$. Der Winkel der Methylgruppe des Anisols zur Methylgruppe des Toluols reduziert sich bei der Anregung von $59,5^\circ$ auf $50,1^\circ$. Dies liegt in der Drehung des Anisols zum Toluol begründet.

Das stärker positiv geladene C_{19} wechselwirkt mit dem negativen C_8 ; C_{17} und C_{20} werden durch die Anregung aus der ursprünglichen Planarität des Toluols herausgedrückt. Dadurch beträgt der geringste Abstand im Cluster zwischen C_8 und C_{17} $3,41 \text{ \AA}$. Durch die Anregung wird der Abstand um $1,51 \text{ \AA}$ im Vergleich zum Grund-

zustand reduziert. Der Gleichgewichtsabstand zwischen den beiden Cluster Partnern ist im ersten angeregten Zustand damit $0,17 \text{ \AA}$, im Grundzustand $0,40 \text{ \AA}$ größer als in Struktur II.

Die Anregung hat einen deutlich größeren Einfluss auf die Ladungsverteilung im Toluol als im Anisol. Letztere bleibt nahezu konstant, während im Toluol die negative Ladung auf C_{20} , C_{17} und C_{18} und die positive auf C_{19} konzentriert.

Die Ringstruktur des Anisols ist im Grundzustand nicht ganz symmetrisch aufgebaut (die Winkel variieren zwischen $119,1^\circ$ und $121,0^\circ$). Im angeregten Zustand wird der Ring noch weiter verformt. Die sich gegenüberliegenden Kohlenstoffatome C_1 und C_4 bilden einen spitzeren Winkel zu ihren Nachbaratomen aus ($119,5$ und $118,0^\circ$). Das gleiche Verhalten lässt sich nicht so ausgeprägt für den Toluolring beobachten. C_{18} und C_{21} reduzieren ihre Winkel durch die Anregung von $118,2^\circ$ auf $117,0^\circ$ und von $119,4^\circ$ auf $117,4^\circ$. Die jeweils anderen Winkel passen sich dieser Verzerrung entsprechend an.

Wie in Tabelle E.3 zu sehen, treten alle simulierten Schwingungen in ihrem ersten Oberton auf. Außer dem elektronischen Ursprung sind keine weiteren Grundtöne zu sehen. Die Kombinationen bestehen im Gegensatz zu den anderen beiden Strukturen aus maximal drei Schwingungen.

Im Gegensatz zu Struktur I ist wie bei Struktur II die erste Normalmode eine β_2 -Mode (siehe Abbildung E.6a). Dabei rotiert das mit dem Ring zentral über dem Ringmittelpunkt des Toluols stehende Anisol um die Bindung zwischen C_3 und C_4 und C_1 und das Toluol in entgegengesetzter Richtung um seinen Ringmittelpunkt.

Die zweite Normalmode taucht nur mit ihrem ersten Oberton im Spektrum auf, der Grundton ist nicht zu sehen. Es ist eine ρ_1 -Schwingung (siehe Abbildung E.6b). Dabei rotieren das Anisol und das Toluol jeweils um eine eigene Rotationsachse. Im Anisol liegt diese Rotationsachse durch C_3 und C_6 . Beim Toluol verläuft die Achse zwischen C_{21} und C_{18} .

Die dritte Normalmode ist eine σ -Schwingung (siehe Abbildung E.7a). Hierbei rotiert das Anisol um C_3 . Das Toluol verschiebt sich in Richtung des Anisols und verkleinert somit den Abstand zwischen den beiden Cluster Partnern.

Eine weitere ρ_1 -Schwingung ist die vierte Normalmode (siehe Abbildung E.7b). Dabei schwingt das Toluol dem Anisol entgegen. Die Achse verläuft zwischen C_{17} und C_{20} . Das Anisol dreht sich entgegen der Richtung in ν_3 und schwingt gleichzeitig gering-

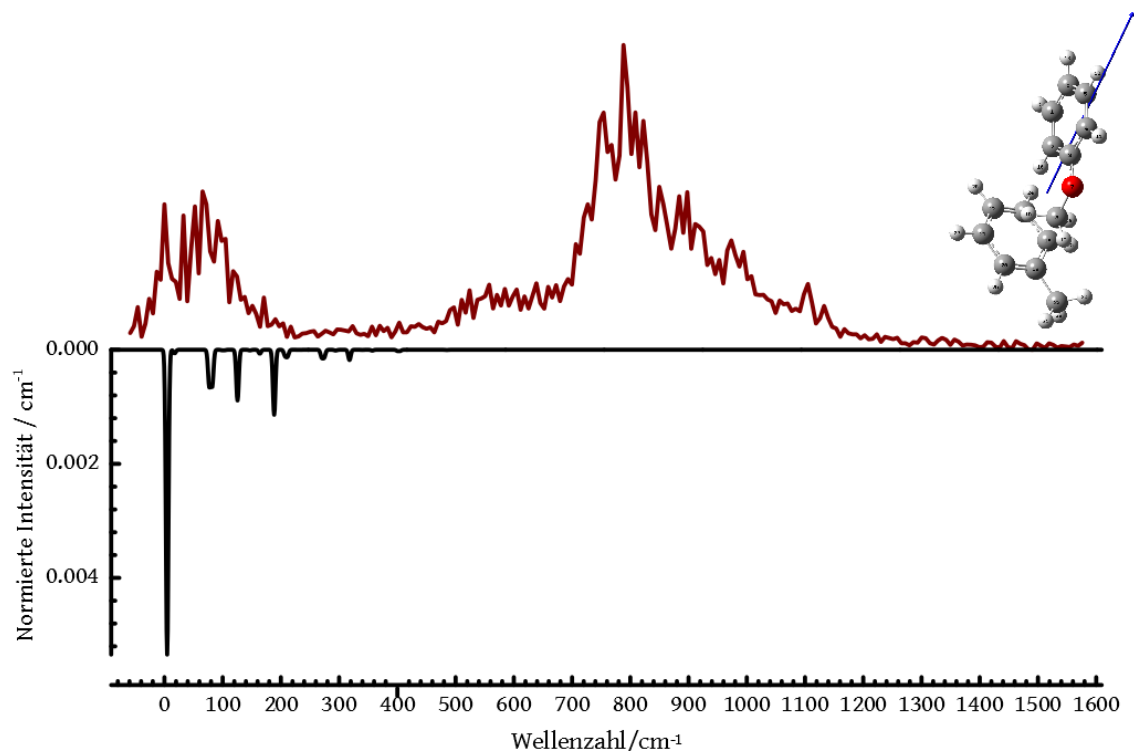


Abb. 6.17.: Vergleich des simulierten Spektrums von Struktur III (Abbildung 6.16 unten, schwarz) mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot). Die Simulation wurde unter Einbeziehung der ersten fünf Normalmoden durchgeführt. Dabei durften die ersten drei Normalmoden bis zu drei Quanten aufnehmen. Die Signalbreite wurde mit 5 cm^{-1} angenommen, die Temperatur mit 40 K.

fällig in Richtung des Ringmittelpunktes des Toluols.

Die fünfte Normalmode ist eine Wipp-Schwingung (siehe Abbildung E.7c). Die Achse des Toluols läuft dabei durch die Methylgruppe, C_{19} und C_{22} . Die Achse des Anisols verläuft dagegen durch die Bindung zwischen C_1 und C_2 und zwischen C_4 und C_5 . Der Abstand der Methylgruppe zum Ringmittelpunkt wird durch diese Schwingung verringert.

6.2.1.3. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens von Toluol

Durch diese drei Strukturen kann das Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters (Abbildung 6.10a) zugeordnet werden. Der strukturelle Unterschied zwischen Struktur II und Struktur III ist gering (vergleiche Abbildung 6.14b und Abbildung 6.16b). Dennoch sind die Auswirkungen dieses Unterschieds im Spektrum sehr stark. Struktur II führt zu sehr vielen Progressionen und vielen Kombinationsschwingungen aus vielen einzelnen Schwingungen. Struktur III dagegen führt zu Kombinationen von maximal drei verschiedenen Schwingungen. Das resultierende Spektrum aus Struktur III ist sehr viel übersichtlicher und schärfer als das aus Struktur II.

Trotz der guten Übereinstimmung der Simulationen im Auftreten von Signalen, ist die Intensität nicht vollständig mit ihnen zu erklären. Jede der berechneten Strukturen hat Normalmoden, in denen einzelne Cluster Partner angeregt werden und andere nicht. Auch diese wurden zum Teil simuliert. Es ist durchaus möglich, dass weitere Cluster-Strukturen auftreten, in denen der Einfluss des Anisolmonomers größer ist und dazu führt, dass Schwingungen des Monomers im Cluster-Spektrum auftreten. Die übereinstimmenden Signale in der Signalgruppe a) des Clusters mit denen des Anisoldimers sind auf die ähnliche Struktur der beiden energetisch niedrigsten Strukturisomere (Struktur III bzw. Struktur II) zurückzuführen. Die Übereinstimmungen zwischen 272 nm – 273 nm resultieren aus der vorrangigen Anregung des Anisols in der gleichen Struktur. Im höheren Energiebereich dagegen bildet das Anisoldimer einige andere Strukturen aus.

Die Ähnlichkeiten zwischen den Strukturen des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur III, und dem Anisoldimer können mit dem Modell von *Wheeler et al.* erklärt werden. [1] Dabei bilden das Anisol-2 beim Dimer und das Anisol beim Cluster die gleiche Umgebung aus. Der Cluster Partner, Anisol-1 oder Toluol, interagieren mit dieser gleichen Umgebung. Die resultierende elektronische Struktur ist allerdings nicht identisch, da die Cluster Partner ihrerseits eine unterschiedliche Umgebung bieten.

Struktur II und III des Anisol+Toluol-Clusters sind sich sehr ähnlich. Dass aus Struktur II im Spektrum die dominanten Signale resultieren, liegt an der Übereinstimmung der Reaktionskoordinate der Anregung mit der ersten Normalmode. Daraus ergibt sich eine andere elektronische Struktur, auch wenn die geometrische Struktur vergleichbar ist. Struktur I dagegen unterscheidet sich sowohl von den beiden anderen

Cluster-Strukturen als auch von der Anisoldimer-Struktur deutlich. Das Anisol hat hier eine deutlich andere Ladungsverteilung, weshalb sich eine andere Umgebung als bei den beiden anderen Strukturen ergibt. Dadurch ist im Einklang mit der Theorie von *Wheeler et al.* [17] verständlich, dass die elektronische Struktur ebenfalls nicht vergleichbar ist.

6.2.2. Die Xylole als Cluster-Partner

Die Wechselwirkungen mit dem Anisol sind stark geometrieabhängig, wie an den verschiedenen Strukturen des Anisol+Toluol-Clusters zu sehen ist. Um die Geometrieabhängigkeit weiter zu untersuchen werden im Folgenden die unterschiedlichen Strukturisomere des Xylols besprochen. Es wird erwartet, dass die sterischen Eigenschaften der Cluster-Partner die Struktur im Cluster deutlich beeinflussen.

6.2.2.1. Untersuchung des isolierten Chromophors *o*-Xylol

Das gemessene Spektrum des *o*-Xylols ist in Abbildung 6.18 zu sehen, das entsprechende Massenspektrum, aufgenommen bei 273 nm, ist in Abbildung A.2a mit dem Massensignal des *o*-Xylols bei m/z 106 gezeigt. Es wurde in einem Wellenlängenbereich von 265 nm bis 273,5 nm aufgenommen (23 Mittelungen, 0,01 nm/step). In dem Spektrum sind nicht viele Signale zu sehen, weil der Messbereich von 265 nm – 270 nm relativ klein ist. Der elektronische Ursprung liegt in Übereinstimmung mit [74] bei $37\,311\text{ cm}^{-1}$ (268,0 nm). Die Schwingungen wurden mittels [74] und eigenen Rechnungen zugeordnet (siehe Tabelle F.1). Die auftretenden Signale sind die beiden *out-of-plane*-Moden 10a und 10b (190 cm^{-1} und 314 cm^{-1}). In Abbildung 6.18b ist der elektronische Ursprung mit einer kleineren Schrittweite (0,001 nm/step) gemessen. Dadurch sind einige Rotationsbanden zu höheren Wellenlängen verschoben zu sehen.

Die berechneten Strukturen des *o*-Xylols sind in Abbildung 6.19 im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand zu sehen. In beiden Zuständen liegt das Molekül planar vor, das Dipolmoment erhöht sich durch die Anregung von 0,7 D auf 1,1 D. Die Winkel der Methylgruppen zum Ring ändern sich mit der Anregung leicht um $0,1^\circ$ von $120,8^\circ$ auf $120,9^\circ$. Im Grundzustand führen die Methylgruppen dazu, dass der Winkel

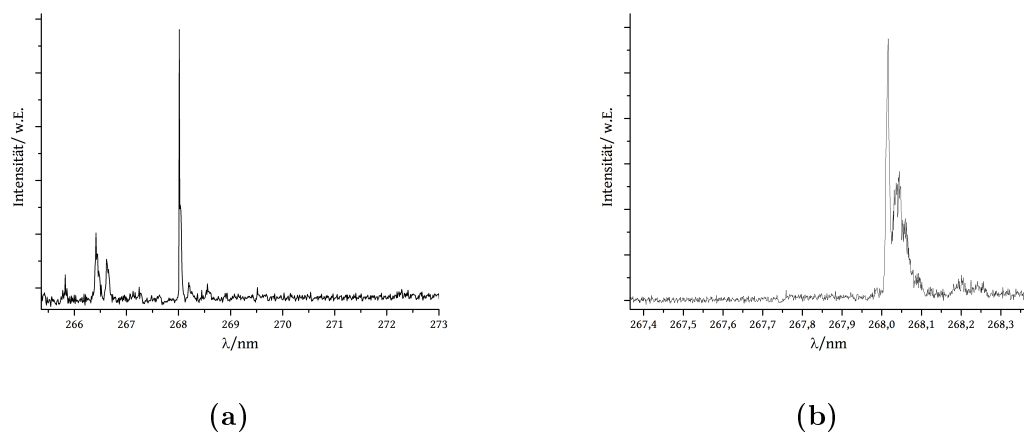


Abb. 6.18.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von *o*-Xylol im Wellenlängenbereich von 265 nm – 273 nm. (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs von *o*-Xylol, 268,01 nm mit Rotationsbanden.

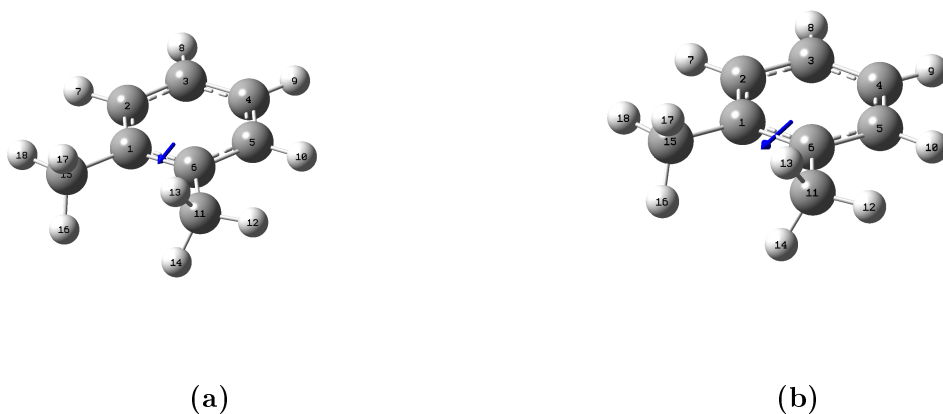


Abb. 6.19.: Berechnete Struktur des *o*-Xylols (a) im Grundzustand und (b) im ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz im Grundzustand und im angeregten Zustand mittels TD-DFT durchgeführt.

zwischen den Ring-Kohlenstoffen und den substituierten Stellen kleiner ($118,9^\circ$) ist als im Rest des Moleküls ($121,5^\circ$ bzw. $119,5^\circ$). Im angeregten Zustand erweitern sich

die Winkel im Ring um jeweils 1° , wodurch die Bindungen sich jeweils um $0,03 \text{ \AA}$ verlängern.

6.2.2.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+*o*-Xylol-Cluster

Im Gegensatz zum Anisol+Toluol-Cluster ist das Spektrum des Anisol+*o*-Xylols sehr strukturiert (Abbildung 6.20a). Es liegt zwar eine Signalverbreiterung vor, diese ist im Vergleich zu den anderen Spektren jedoch vernachlässigbar gering. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist besser als bei den anderen Spektren. Es scheinen sich weniger Strukturisomere zu bilden und weniger Fragmentierung von höheren Clustern stattzufinden. Dadurch war es möglich den elektronischen Ursprung genauer zu messen ($0,001 \text{ nm/step}$). Er liegt bei $36\,140 \text{ cm}^{-1}$ ($276,7 \text{ nm}$). Das entsprechende Massenspektrum, aufgenommen bei 277 nm , ist in Abbildung A.2b mit dem Massesignal des Anisol+*o*-Xylol-Clusters bei m/z 214 gezeigt.

Das Spektrum spaltet sich in zwei Hauptsignalgruppen (a: $276 \text{ nm} - 277 \text{ nm}$ und b: $270 \text{ nm} - 271 \text{ nm}$) im Abstand von 5 nm . Die Intensitätsverhältnisse innerhalb der beiden Signalgruppen sind ähnlich (intensives Signal, wenig intensives Signal, erhöhter Untergrund, mittel intensives Signal), während die zweite Gruppe absolut gesehen intensiver ist.

Im Vergleich zum Monomerspektrum liegt durch das Clustern eine Rotverschiebung um 8 nm vor. Der elektronische Ursprung liegt bei $276,7 \text{ nm}$. Durch diese starke Verschiebung des Spektrums ergibt sich im direkten Vergleich mit dem *o*-Xylol-Monomer-Spektrum keine Übereinstimmung von einzelnen Schwingungen (siehe Abbildung 6.21a). Die Übereinstimmungen im Vergleich mit dem Anisol-Monomer (Abbildung 6.21b) sind hauptsächlich die gleichen wie im Spektrum vom Anisol+Toluol-Cluster. Bis auf zwei Schwingungen (6b und 16a, siehe Abbildung 6.2) liegen die übereinstimmenden Signale in Schultern von Hauptsignalen im Cluster-Spektrum. Die Monomere werden nicht oder nur in geringen Teilen einzeln angeregt.

Im Vergleich mit dem Anisoldimer-Spektrum (Abbildung 6.22) ergeben sich insgesamt wenige Übereinstimmungen. Im Bereich von 270 nm bis 271 nm zeigen die Spektren,

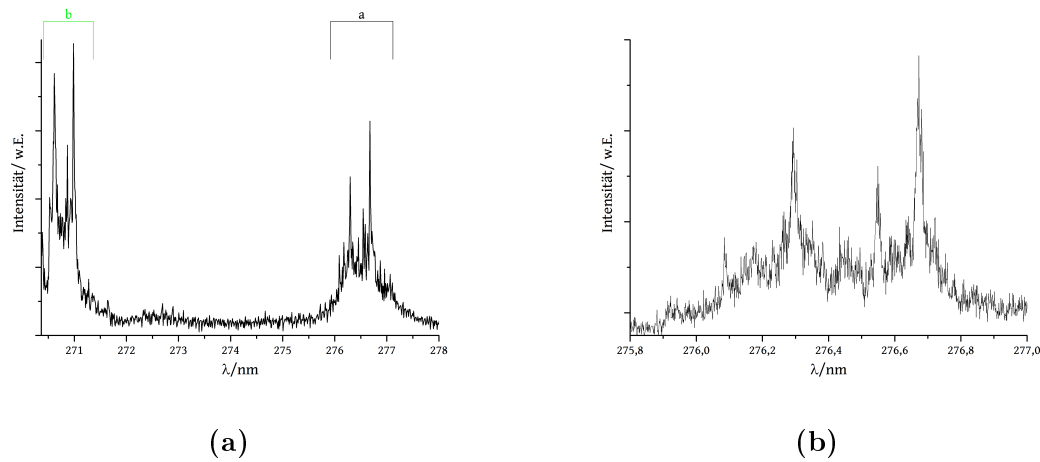


Abb. 6.20.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+*o*-Xylol-Clusters im Wellenlängenbereich von 278 nm – 270 nm, (b) ReMPI-Spektrum des Anisol+*o*-Xylol-Clusters im Bereich des elektronischen Ursprungs (Gruppe a).

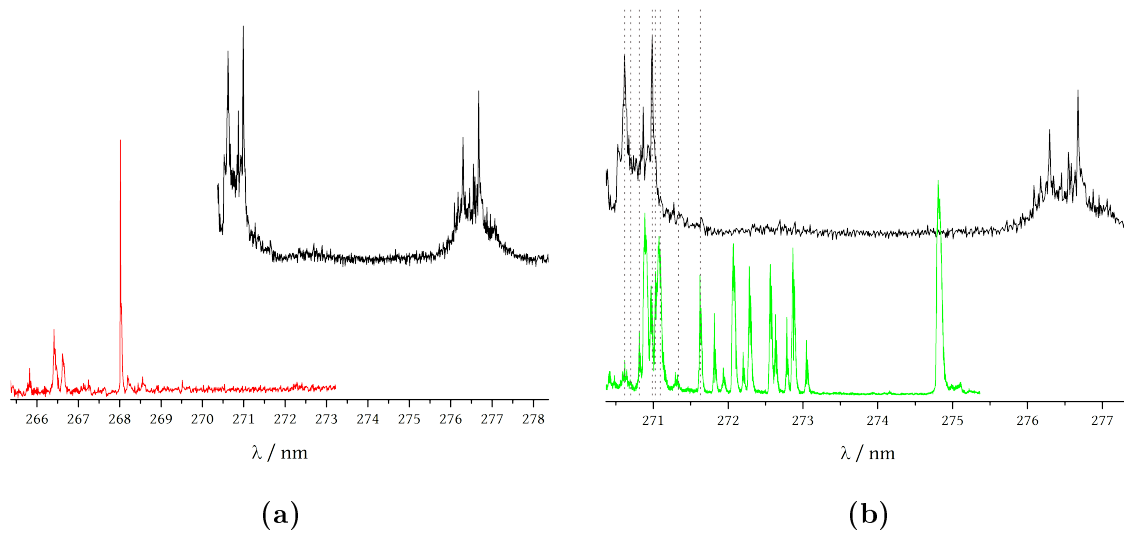


Abb. 6.21.: (a) Vergleich des *o*-Xylolmonomer-Spektrums (rot) mit dem Anisol+*o*-Xylol-Spektrum (schwarz). Durch die starke Rotverschiebung des Cluster-Spektrums sind keine übereinstimmenden Signale zu sehen. (b) Vergleich des Anisolmonomer-Spektrums (grün) mit dem Anisol+*o*-Xylol-Spektrum (schwarz). Übereinstimmende Signale sind in beiden Spektren durch senkrechte, graue Linien gekennzeichnet.

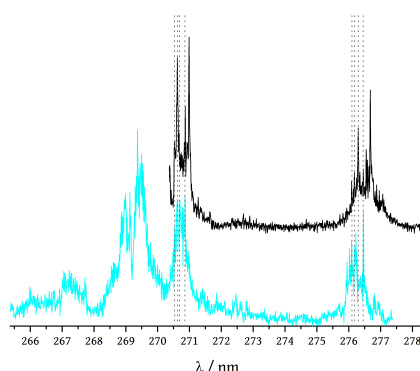


Abb. 6.22.: Vergleich des Anisoldimer-Spektrums (cyan) mit dem Anisol+*o*-Xylol-Spektrum (schwarz). Übereinstimmende Signale sind in beiden Spektren durch senkrechte, graue Linien gekennzeichnet.

abgesehen von der Intensität und soweit es mit der geringen Auflösung zu erkennen ist, ähnliche Signale. Der elektronische Ursprung des Anisoldimers tritt im Cluster-Spektrum nicht auf, dafür die Schwingungen um 276 nm.

Für den Cluster des *o*-Xylols ergibt sich eine andere elektronische Struktur als für das Anisoldimer. Im Vergleich zum Toluol hat das *o*-Xylol weniger Möglichkeiten, sich räumlich anzuordnen, denn die beiden Methylgruppen sind identisch. Es wurden die gleichen Wechselwirkungen wie im Toluol-Cluster berechnet. Es ergab sich als energieärmste Struktur Struktur III (siehe Abbildung 6.26), die eine parallel verschobene Sandwich-Struktur ausbildet. Die Struktur hat im Grundzustand eine Energie von $-657,45 \text{ Ha}$ ($-17,890 \text{ keV}$) und im ersten angeregten Zustand $-657,53 \text{ Ha}$ ($17,892 \text{ keV}$). Der Energieunterschied zwischen den beiden Strukturen beträgt $0,08 \text{ Ha}$ ($2,200 \text{ eV}$). Auf diese Struktur wird auf Seite 77 weiter eingegangen.

Der in Abbildung 6.23 gezeigte Cluster, Struktur I, unterliegt während der Anregung einer Strukturänderung. Die Struktur wird insgesamt von einer nahezu π -stacking-Wechselwirkung zu einer parallel-verschobenen Sandwich-Struktur.

Bei der Anregung verändert sich die Ausrichtung des Dipolmomentes. Im Grundzustand verläuft es vom Anisol in Richtung zum Xylol, nach der Anregung verläuft der Dipolmomentvektor parallel zum Anisol. Die Stärke des Dipolmomentes ändert sich von $1,3 \text{ D}$ auf $1,5 \text{ D}$. Die Ladungsverteilung bleibt während der Anregung nahezu gleich.

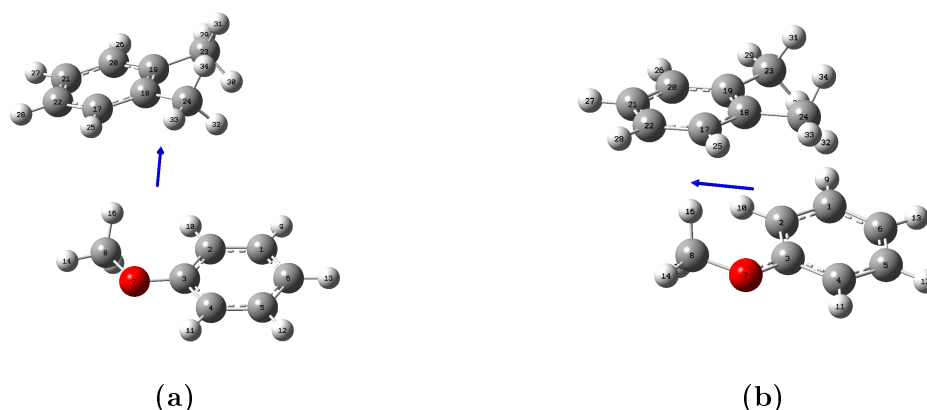


Abb. 6.23.: Berechnete Struktur des Anisol-*o*-Xylol-Clusters, Struktur I, im Grundzustand (a) und im ersten elektronisch angeregten Zustand (b). Berechnet wurden die Strukturen mit dem B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz im Grundzustand und mit TD-DFT im angeregten Zustand. Der blaue Pfeil zeigt Richtung und Stärke des Dipolmomentes an.

Nur das C₂ verliert etwas von seiner negativen Ladung. Der Abstand zwischen den beiden Ringen verringert sich durch die Anregung von 5,2 Å auf 3,9 Å. Die Ringe an sich unterliegen keiner Strukturänderung. Die Struktur im angeregten Zustand ist ähnlich der Struktur III in Abbildung 6.26b. Das elektronische Spektrum, das von Struktur I erzeugt wird (siehe Abbildung 6.24), ähnelt deswegen auch demjenigen der Struktur III (vergleiche Abbildung 6.27). Interessanterweise ist die energetisch niedrigste Mode nicht der elektronische Ursprung, sondern Mode 2. Diese Mode ist auch die einzige, die als Grundschiwingung im Spektrum auftritt. Außerdem sind die einzigen Progressionen in diesem Teilspektrum auf sie zurückzuführen. Die anderen Normalschwingungen treten nur in Kombination mit dieser Mode auf. Die Normalmoden sind zu ihren Signalen in Tabelle F.2 zugeordnet und die simulierten Moden in den Abbildungen F.2 nach aufsteigender Energie gezeigt. Simuliert wurden die ersten vier Normalmoden bei einer Temperatur von 50 K und einer Halbwertsbreite von 5 cm⁻¹. Dabei wurde die Anregung der Moden mit bis zu 3 Quanten erlaubt. Im simulierten Spektrum ist dagegen zu sehen, dass nur erste Obertöne auftreten.

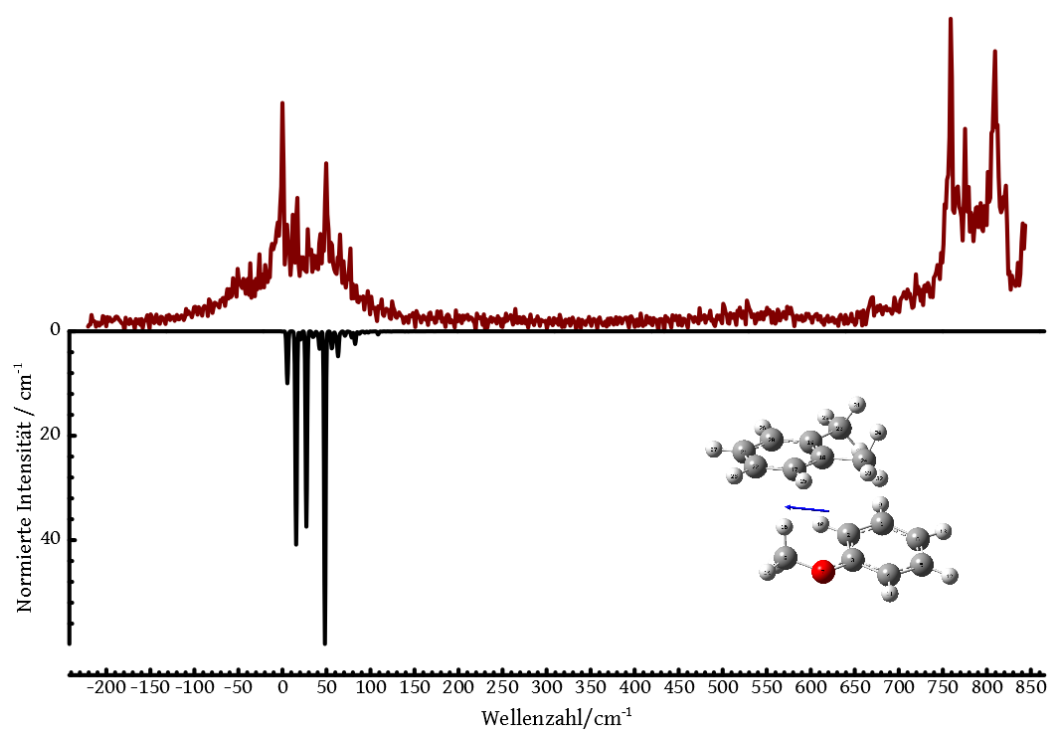


Abb. 6.24.: Vergleich des simulierten Spektrums von Struktur I (Abbildung 6.23, unten, schwarz) mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot). Die Simulation wurde unter Einbeziehung der Normalmoden 1-4 durchgeführt. Dabei wurde eine Halbwertsbreite von 2 cm^{-1} und eine Temperatur von 10 K angenommen.

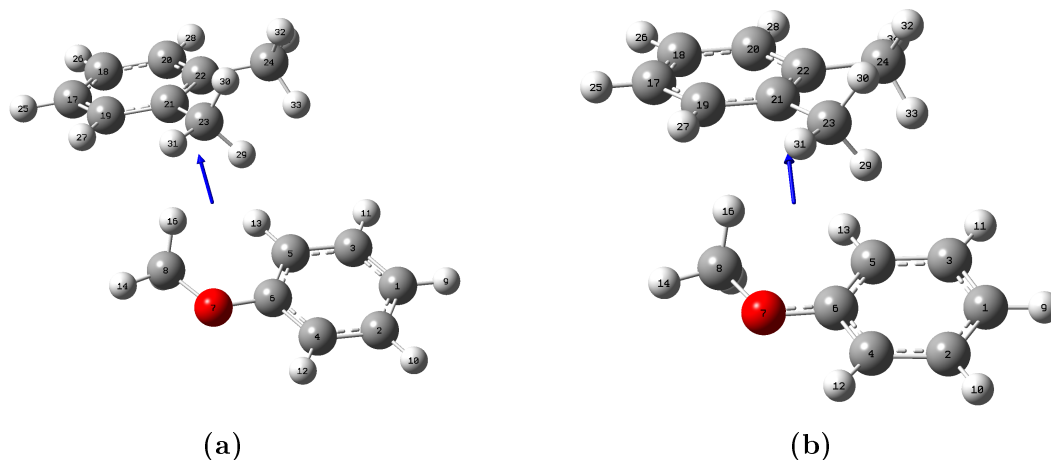


Abb. 6.25.: (a) Struktur II Anisol+*o*-Xylol-Cluster im Grundzustand und (b) ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke des Dipolmoments an.

Normalmode 1 ist eine β_2 -Schwingung. Dabei drehen die beiden Aromaten in unterschiedliche Richtungen (siehe Abbildung F.2a). Das Anisol dreht um C_5 , das Xylol um C_{19} .

Die 2. Normalmode ist eine σ -Schwingung (siehe Abbildung F.2b). Die beiden Cluster-Partner schwingen parallel voneinander weg.

Bei der 3. Normalmode handelt es sich um eine β_1 -Kippschwingung (siehe Abbildung F.2c). Dabei schwingt das Xylol um die Achse C_{19} - C_{22} , das Anisol um C_2 - C_6 .

Die 4. Normalmode ist eine ρ_1 -Schwingung. Dabei rotiert das Xylol um eine Achse zwischen C_{19} und C_{22} , das Anisol dagegen vollführt eine Dreh-Schwingung mit der Achse in den Bindungen zwischen C_5 und C_6 und C_2 und C_3 .

Der in Abbildung 6.26 gezeigte Cluster, Struktur III, unterliegt während der elektronischen Anregung einer Strukturänderung. Durch die Anregung wird das Xylol von einer seitlich weg gekippten Struktur zu einer nahezu parallel verschobenen Sandwichstruktur. Die Struktur scheint vorrangig über Dispersionswechselwirkungen stabilisiert zu werden. Der Abstand zwischen dem Xylol-Ring und der Anisolethergruppe beträgt im Grundzustand $4,3 \text{ \AA}$, im elektronisch angeregten Zustand $4,0 \text{ \AA}$. Die Ethergruppe des Anisols wird durch die Anregung etwas weiter nach außen gedrückt. Der Winkel

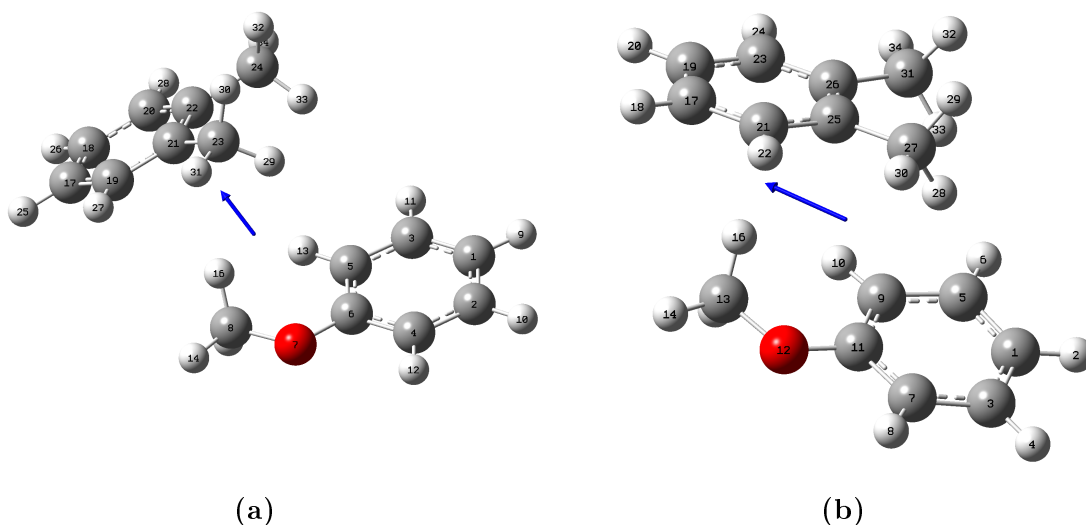


Abb. 6.26.: (a) Struktur III Anisol+*o*-Xylol-Cluster im Grundzustand und (b) ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31g+-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke des Dipolmomentes an.

zwischen der Ethergruppe und dem Ring im Grundzustand 118° wird auf 121° im angeregten Zustand geweitet. Das Xylol ändert seine interne Struktur während der Anregung nicht. Beide Cluster-Partner bleiben planar.

Die Simulation der Struktur aus Abbildung 6.26 ist in Abbildung 6.27 zu sehen.

Der elektronische Ursprung des gemessenen Spektrums resultiert aus Struktur III (Abbildung 6.26). Die weiteren Signale sind in Tabelle F.3 zugeordnet und in Abbildung F.4 die dazugehörigen Normalmoden energetisch sortiert gezeigt. Auffällig ist, dass alle Schwingungen nicht als Grundschrwingungen sondern als erster Oberton auftreten. Auch treten keine Kombinationsschwingungen oder Progressionen auf. Dieses Verhalten ist gänzlich anders als beim Anisoldimer und dem Toluol-Cluster.

Die erste Normalmode, siehe Abbildung F.3a, ist eine σ -Schwingung. Das Xylol schwingt in Richtung des Anisols. Dabei variiert der Abstand zwischen den beiden Cluster Partnern.

Bei der zweiten Normalmode, siehe Abbildung F.3b, drehen sich die beiden Cluster Partner in entgegengesetzte Richtungen, wobei jeweils der Ringmittelpunkt der Rota-

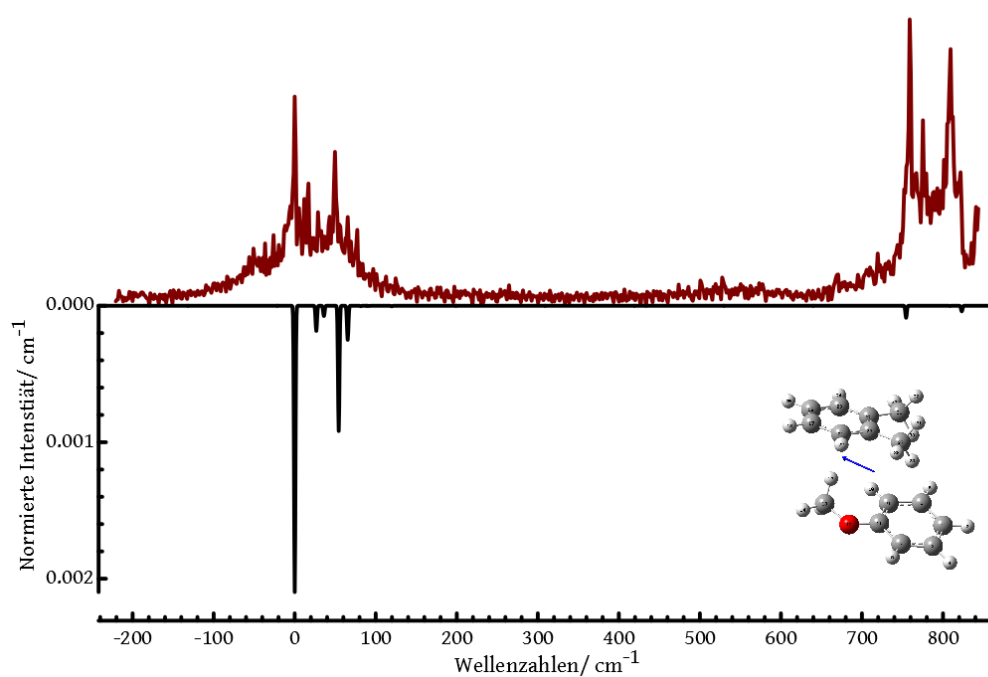


Abb. 6.27.: Vergleich des simulierten Spektrums von Struktur III (Abbildung 6.26, unten, schwarz) mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot). Die Simulation wurde unter Einbeziehung der Normalmoden 1-4 und 17-20 durchgeführt. Dabei wurde eine Halbwertsbreite von 2 cm⁻¹ und eine Temperatur von 10 K angenommen.

tionsursprung ist. Es ist eine β_2 -Schwingung.

Die dritte Normalmode ist eine τ -Schwingung (siehe Abbildung F.3c). Die beiden Ringe bewegen sich dabei aufeinander zu, die Methylgruppen weichen einander aus. Dies führt dazu, dass die substituierten Kohlenstoffatome der Ringe den Methylgruppen folgen müssen.

Die vierte Normalmode ist eine ρ_1 -Schwingung. Dabei rotiert das Anisol um C_3 während das Xylol um eine Rotationsachse C_{17} und C_{26} rotiert.

Die 17. Normalmode ist eine reine Anisolschwingung. Dies ist eine *out-of-plane*-Schwingung (4-Schwingung, siehe Abbildung F.4a), während die 18. Normalmode eine *in-plane*-Schwingung des Xylols ist (9b-Schwingung, siehe Abbildung F.4b). Diese beiden Schwingungen spielen in der Simulation nur eine untergeordnete Rolle. Dass die dazugehörigen Signale im Spektrum sehr intensiv sind, liegt wahrscheinlich daran, dass sie von einem anderen, nicht berechneten, Isomer oder von nicht simulierten Normalmoden der berechneten Isomere hervorgerufen werden.

6.2.2.3. Untersuchung des isolierten Chromophors *m*-Xylol

Das gemessene Spektrum des *m*-Xylols in einem Wellenlängenbereich von 265 nm – 275 nm ist in Abbildung 6.28 zu sehen. Das entsprechende Massenspektrum, aufgenommen bei 274 nm, ist in Abbildung A.3a mit dem Massesignal des *m*-Xylols bei m/z 106 gezeigt. Die veränderte Anordnung der Methylgruppe am Benzolring hat eine deutliche Änderung im Spektrum zur Folge im Vergleich zum *o*-Xylol: Das Spektrum besteht aus zwei Signalgruppen, die vom elektronischen Ursprung beziehungsweise der 6a-Schwingung dominiert werden. Der elektronische Ursprung liegt in Übereinstimmung mit [74] bei $36\,954\text{ cm}^{-1}$ (270,6 nm). In Abbildung 6.28b ist der elektronische Ursprung mit 0,001 nm/step Schrittweite gemessen. Dadurch sind einige Rotationsbanden aufgelöst. Rechts vom elektronischen Ursprung (ab 270,7 nm) sind einige heiße Banden zu sehen, die aber zugunsten des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses in Kauf genommen werden mussten.

In Abbildung G.1 ist das simulierte Spektrum der gerechneten Struktur von Abbildung 6.29 bei einer Temperatur von 10 K und einer Signalbreite von 2 cm^{-1} zu sehen. Dabei

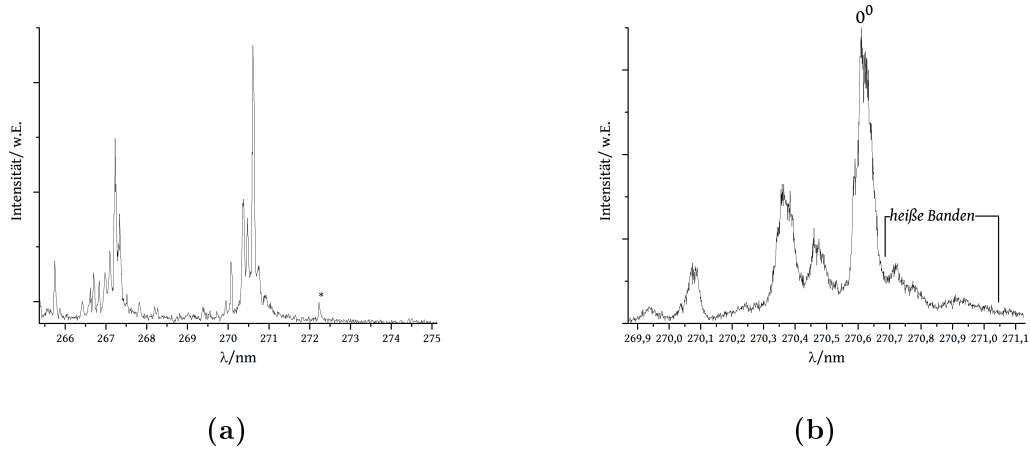


Abb. 6.28.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von *m*-Xylol im Wellenlängenbereich von 275 nm – 265 nm. (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs von *m*-Xylol, 270,61 nm. Mit \star markierte Signale stammen von *p*-Xylol-Resten in der Probenkammer.

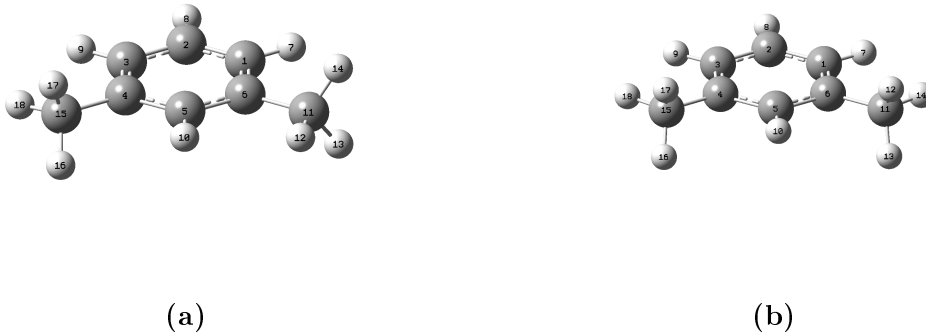


Abb. 6.29.: Berechnete Strukturen des *m*-Xylols im (a) Grund- und (b) im ersten angeregten Zustand. Berechnet wurden die Strukturen mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz, im angeregten Zustand mittels TD-DFT.

wurden die ersten sieben Normalmoden für die Simulation einbezogen. Deswegen können nicht alle auftretenden Signale im Spektrum erklärt werden. Über die Simulation und Literatur wurden die Signale im Spektrum zugeordnet (siehe Tabelle G.1).

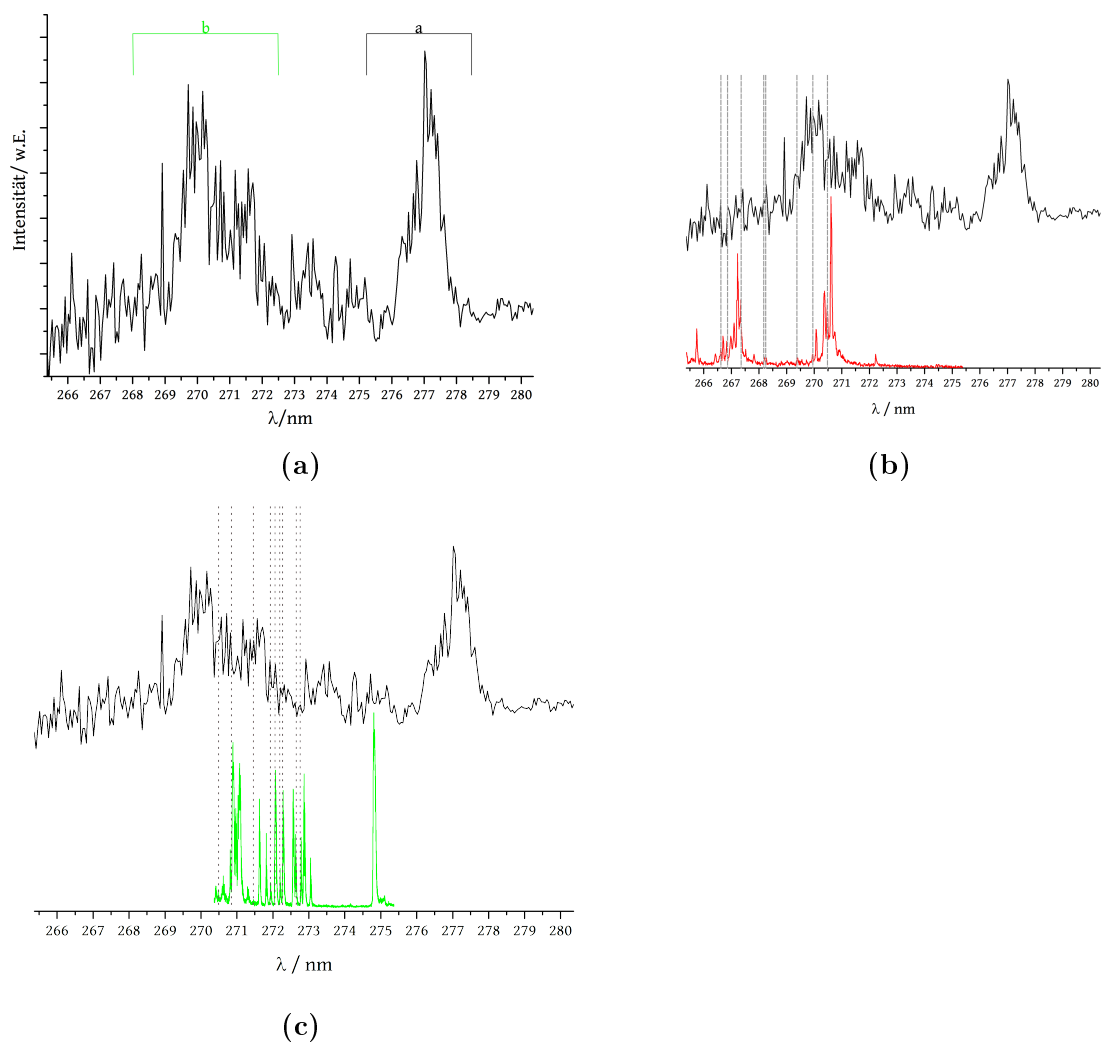


Abb. 6.30.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+*m*-Xylol-Clusters im Wellenlängenbereich von 265 nm – 281 nm. (b) Vergleich des *m*-Xylol-Monomerspektrums (rot) mit dem Anisol+*m*-Xylol-Cluster-Spektrum (schwarz). (c) Vergleich des Anisol-Monomerspektrums (grün) mit dem Anisol+*m*-Xylol-Cluster-Spektrum (schwarz). Graue Linien kennzeichnen übereinstimmende Signale in beiden Spektren.

Während der Anregung kommt es zu keiner großen Strukturänderung. Das *m*-Xylol bleibt planar und die Methylgruppen verkleinern ihren Winkel zum Ring um $1^\circ - 2^\circ$.

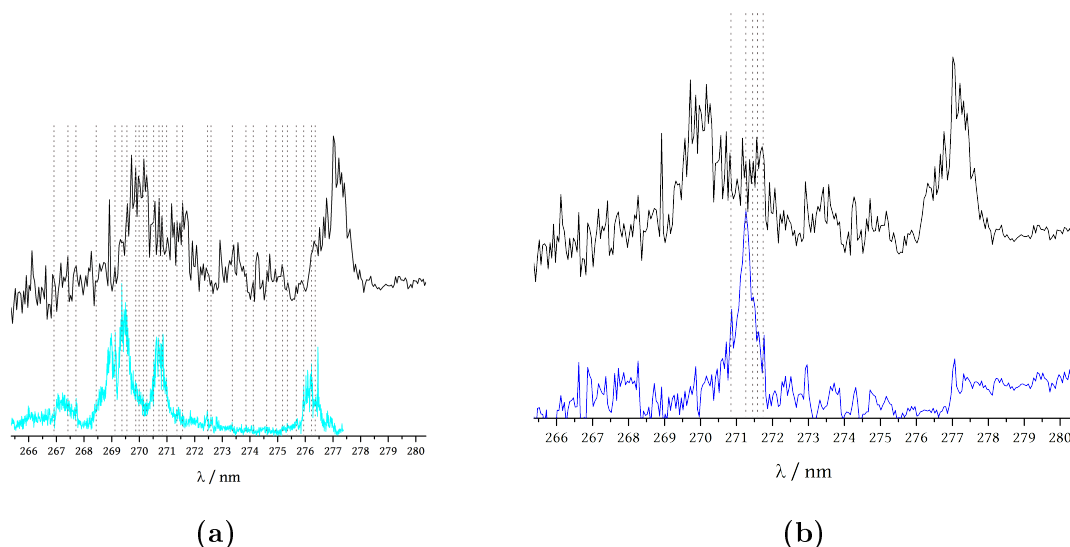


Abb. 6.31.: (a) Vergleich des Anisol-Dimerspektrums mit dem Anisol+*m*-Xylol-Cluster-Spektrum. (b) Vergleich des *m*-Xylol-Dimerspektrums mit dem Anisol+*m*-Xylol-Cluster-Spektrum. Graue Linien kennzeichnen übereinstimmende Signale in beiden Spektren.

6.2.2.4. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+*m*-Xylol-Cluster

Das Spektrum des Anisol+*m*-Xylol-Clusters hat einen deutlich erhöhten Untergrund (Abbildung 6.30a). Im Vergleich zum Anisol+*o*-Xylol-Cluster-Spektrum (Abbildung 6.20a) treten deutlich weniger definierte Signale auf. Es ist hierbei relativ schwierig zu erkennen, welches echte Signale und welches erhöhter Untergrund sind. Deutlich zu sehen ist der elektronische Ursprung bei 277,6 nm ($36\,020\text{ cm}^{-1}$), was einer Rotverschiebung gegenüber dem Monomer von 7,01 nm entspricht. Das entsprechende Massenspektrum, aufgenommen bei 274 nm, ist in Abbildung A.3 mit dem Massensignal des Anisol+*m*-Xylol-Clusters bei m/z 214 gezeigt.

Der Aufbau des ReMPI-Spektrums ist ähnlich wie beim *o*-Xylol-Cluster: Hauptsignale treten in zwei Gruppen von Signalen auf, die etwa 4 nm voneinander getrennt sind (a: 278,0 nm – 276,0 nm, b: (272,5 nm – 268,7 nm)). Dabei ergeben sich im direkten Vergleich mit dem Monomer- und Dimer-Spektrum nur Übereinstimmungen in der energetisch höher liegenden Signalgruppe (vergleiche Abbildungen 6.30b, 6.30c, 6.31a und 6.31b). Die verschiedenen Spezies führen zu unterschiedlichen Bereichen in denen

es zu Übereinstimmungen mit dem Cluster-Spektrum kommt: Das Anisol ergibt vorrangig Signalübereinstimmungen im Bereich zwischen den beiden Hauptsignalgruppen (siehe Abbildung 6.30c). Im Anisoldimer-Spektrum treten übereinstimmende Signale ab dem Ende der Signalgruppe a auf (Abbildung 6.31a).

Trotz der unterschiedlichen Qualitäten der Spektren ist das Spektrum des *m*-Xylol-Cluster im niedrigeren Energiebereich vergleichbar mit demjenigen des *o*-Xylol-Cluster. Dass die Signale nicht deckungsgleich sind, ergibt sich aus der anderen elektronischen Struktur des *m*-Xylols. Es kann auch ohne Berechnungen der Struktur des *m*-Xylol-Clusters im angeregten Zustand davon ausgegangen werden, dass der Cluster eine π -*stacking*-Struktur ausbildet. Die Grundzustands-Struktur (siehe Abbildung 6.32) legt diese Vermutung nahe. Bei den bisher betrachteten Systemen tritt untereinander keine solche Ähnlichkeit in den Schwingungen auf.

Das *m*-Xylol-Dimer hat im höher energetischen Bereich des Spektrums viele Übereinstimmungen in der Signal- und Untergrundstruktur mit dem Cluster-Spektrum. Ausgehend vom elektronischen Ursprung des Dimers finden sich alle Signale des Dimers ab 271,7 nm bis 270,9 wieder (Abbildung 6.31b). Interessanterweise sind auch der Verlauf und zum Teil die Intensitäten des Untergrundes ab 269 nm zwischen den beiden Spektren vergleichbar. Hieraus lässt sich schließen, dass ein gebildetes Isomer des Clusters eine Struktur vergleichbar mit der Hauptstruktur des Dimers ausbildet. Außerdem ist die elektronische Struktur dieses Isomers nur von der geänderten elektronischen Struktur des Xylols abhängig, sonst müssten signifikante Unterschiede in den Spektren auftreten (vergleiche Abbildung 6.31b).

Erstmals gibt es einige Übereinstimmungen im Spektrum des *m*-Xylol-Monomer und dem des Clusters. Diese Übereinstimmungen liegen im höher energetischen Bereich ab 270,5 nm des Cluster-Spektrums. Im Cluster werden die Cluster Partner zum Teil einzeln angeregt und tragen einen Teil zum Cluster-Spektrum bei (siehe Abbildungen 6.30b und 6.30c). Die niedrigeren Energiebereiche werden dagegen von einem Strukturisomer abgedeckt, das nicht mit den Monomer-Spektren verglichen werden kann. Die elektronische Struktur der Monomere wird also bis auf wenige Schwingungen durch das Clustern signifikant verändert.

Die Struktur, die in Abbildung 6.32 gezeigt ist, ist vergleichbar mit der Struktur des Anisol+*o*-Xylol-Clusters in Abbildung 6.26a. Die Stärke des Dipolmoments ist größer

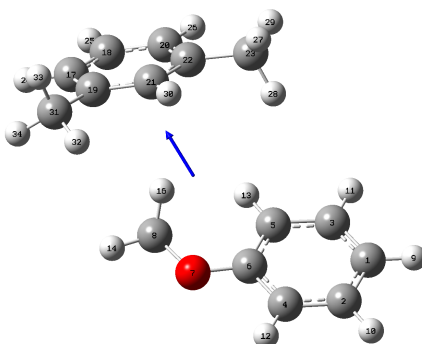


Abb. 6.32.: Struktur I Anisol+*m*-Xylol-Cluster im Grundzustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91-631g+ Basissatz durchgeführt. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke des Dipolmomentes an.

(1,26 D) als beim *o*-Xylol-Cluster (1,25 D). Der Abstand zwischen der Ethergruppe des Anisols und dem Ring (C_{21}) beträgt 4,90 Å (im Cluster mit *o*-Xylol sind es 4,87 Å). Die Energie der berechneten Cluster-Struktur beträgt $-657,45$ Ha (17,890 keV), genau wie die Energie der Struktur des *o*-Xylol-Clusters. Die Berechnung des angeregten Zustandes dieser Struktur konvergierte nicht, weshalb eine Simulation und eine Aussage über die Bedeutung dieser Struktur im Cluster-Spektrum nicht möglich ist.

Dadurch, dass das experimentelle Spektrum eine schlechte Auflösung hat, kann keine genaue Schwingungsstruktur in den Signalen erkannt werden. Durch Vergleich mit der energetisch niedrigsten Struktur des *o*-Xylol-Cluster kann zumindest ein ähnliches Strukturisomer angenommen werden, das auch zu einer ähnlichen Schwingungsstruktur im Spektrum führt.

6.2.2.5. Untersuchung des isolierten Chromophors *p*-Xylol

Die gemessenen Spektren des *p*-Xylols sind in Abbildung 6.33 zu sehen. Anders als die anderen Xylole beherrschen dieses Spektrum nicht zwei Signalgruppen. Vielmehr sind die Signale über den ganzen Messbereich verteilt (Abbildung 6.33a). Die dominante Schwingung ist in diesem Spektrum der elektronische Ursprung (Abbildung 6.33b), der in Übereinstimmung mit der Literatur bei $36\,731\text{ cm}^{-1}$ (272,2 nm) liegt. [74] Das Signal hat ein leichtes Tailing, was für nicht-aufgelöste Rotationsbanden

spricht. Die Zuordnung der Signale fand mittels Vergleich zu Literaturspektren und eigenen Rechnungen statt. Eine genaue Zuordnung findet sich in Tabelle H.1. Das entsprechende Massenspektrum, aufgenommen bei 272 nm, ist in Abbildung A.4a mit dem Massesignal des *p*-Xylols bei m/z 106 gezeigt.

In Abbildung 6.33c ist das Wellenlängenspektrum des natürlich auftretenden ^{13}C -*p*-Xylols (m/z 107 in Abbildung A.4a) zu sehen. Der elektronische Ursprung, sowie das ganze Spektrum, sind im Vergleich zum Xylol-Spektrum um 0,2 nm blauverschoben. Es treten weniger Banden auf und der Untergrund ist ruhiger. Letzteres liegt daran, dass kaum Cluster gebildet werden und diese deshalb nicht zerfallen und den Untergrund erhöhen können. Sehr deutlich zu sehen ist der Einfluss des Isotops auf die einzelnen Schwingungen. Im elektronischen Übergang ist der Einfluss der Kohlenstoffatome hoch, genauso wie bei den Ringschwingungen im Bereich von $37\,500\text{ cm}^{-1}$ – $37\,600\text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungen bei $36\,800\text{ cm}^{-1}$ und bei $37\,290\text{ cm}^{-1}$ dagegen treten in sehr geringer Intensität auf. Die Intensitätsverhältnisse der anderen Signale dagegen stimmen mit denen des *p*-Xylols überein.

6.2.2.6. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+*p*-Xylol-Cluster

In Abbildung 6.34 ist das ReMPI-Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters zu sehen. Der elektronische Ursprung wurde durch das Clustern von 272,2 nm auf 277,2 nm ($36\,075\text{ cm}^{-1}$) um 5 nm rotverschoben. Hier treten drei Gruppen von Hauptsignalen auf (a: 277,3 nm – 275,9 nm, c: 272,0 nm – 271,2 nm und d: 270,3 nm – 269,3 nm). Das Spektrum des Clusters zeigt eine andere zugrunde liegende elektronische Struktur sowohl als die der Monomere als auch die des *p*-Xyloldimers (vergleiche Abbildungen 6.34b, 6.35a und 6.35c). Beim Vergleich mit dem Anisoldimer (Abbildung 6.35b) fällt eine große Übereinstimmung der Schwingungen auf. Nahezu jede Schwingung des Anisoldimers taucht in dem Xylol-Cluster-Spektrum auf, auch wenn die Intensitätsverhältnisse nicht übereinstimmen. Das Anisol scheint im Anisol+*p*-Xylol-Cluster und im Anisoldimer nahezu die gleiche elektronische Umgebung zu haben. Die einzelnen Schwingungen sind, soweit möglich, in Tabelle I.1 aufgeführt und zugeordnet. Das entsprechende Massenspektrum, aufgenommen bei 272 nm, ist in Abbildung A.3b mit dem Massesignal des Anisol+*m*-Xylol-Clusters bei m/z 214 gezeigt.

Das *p*-Xylol scheint im mit Anisol geclusterten Zustand ähnliche Strukturen anzu-

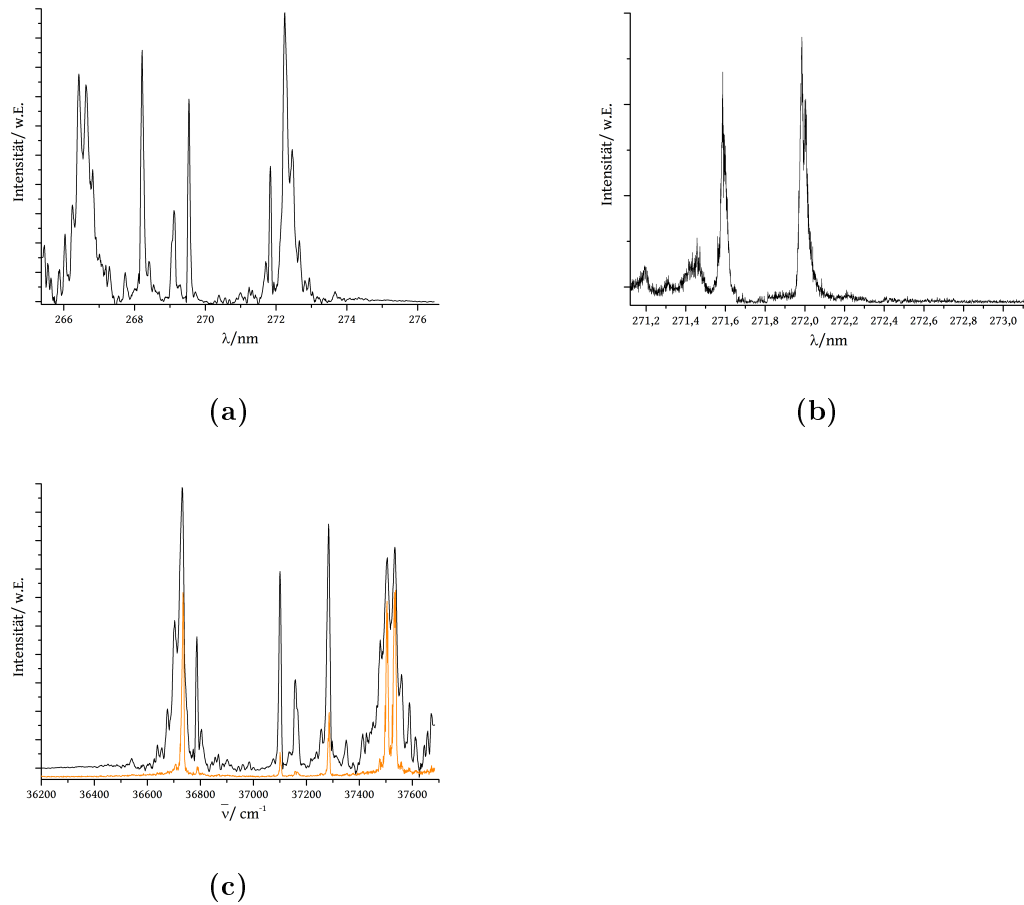


Abb. 6.33.: Experimentell bestimmte ReMPI-Spektren von *p*-Xylol. (a) Übersichtsspektrum von *p*-Xylol im Bereich von 265 nm – 276,5 nm. (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs des *p*-Xylols mit aufgelösten Rotationsbanden, 272,2 nm. (c) Vergleich des ^{13}C -*p*-Xylol-Spektrums (orange) mit dem Übersichtsspektrum. Zu erkennen ist eine leichte Blauverschiebung des elektronischen Ursprungs um 0,2 nm.

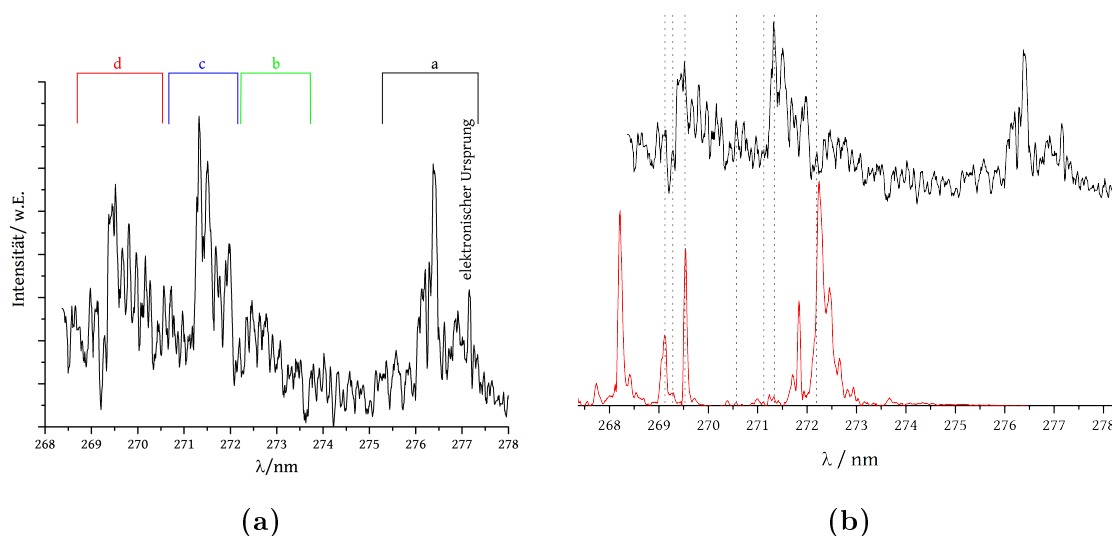


Abb. 6.34.: (a) Experimentell bestimmtes Übersichtspektrum von Anisol+*p*-Xylol-Cluster im Wellenlängenbereich von 268 nm – 278 nm. Vergleich des Cluster-Spektrums mit (b) dem *p*-Xylol-Monomer (rot). Die gestrichelten grauen Linien zeigen im Vergleich übereinstimmende Schwingungen.

nehmen wie das Anisoldimer. Anscheinend findet die Anregung vorrangig über das Anisol des Clusters statt, während das Xylol der passive Partner ist. Die Schwingungen, die nicht dem Anisoldimer zugeordnet werden konnten, sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Xylol einen kleinen Einfluss auf die Anregung hat. Anders verhält es sich im Xyloldimer: Wie in Abbildung 6.35c zu sehen ist, hat das Xyloldimer eine andere räumliche und elektronische Struktur, die kaum Schwingungen im Cluster-Spektrum erklären.

Die Schwingungen, die zu höheren Wellenlängen vom elektronischen Ursprung des Anisoldimers ausgehend liegen, sind Schwingungen, die entweder aus einem anderen Isomer oder aus dem Einfluss der etwas anderen elektronischen Struktur des *p*-Xylols gegenüber dem Anisol resultieren.

Gegenüber dem *m*-Xylol hat das *p*-Xylol weniger Möglichkeiten der Anordnung in der Cluster-Struktur, da es eine C_{2h} -Symmetrie hat. Eine mögliche Anordnung ist in Abbildung 6.36 zu sehen. Das aus den ersten zwölf Normalmoden resultierende Spektrum dieser Struktur zeigt Abbildung 6.37. Die Struktur in Abbildung 6.36 ist

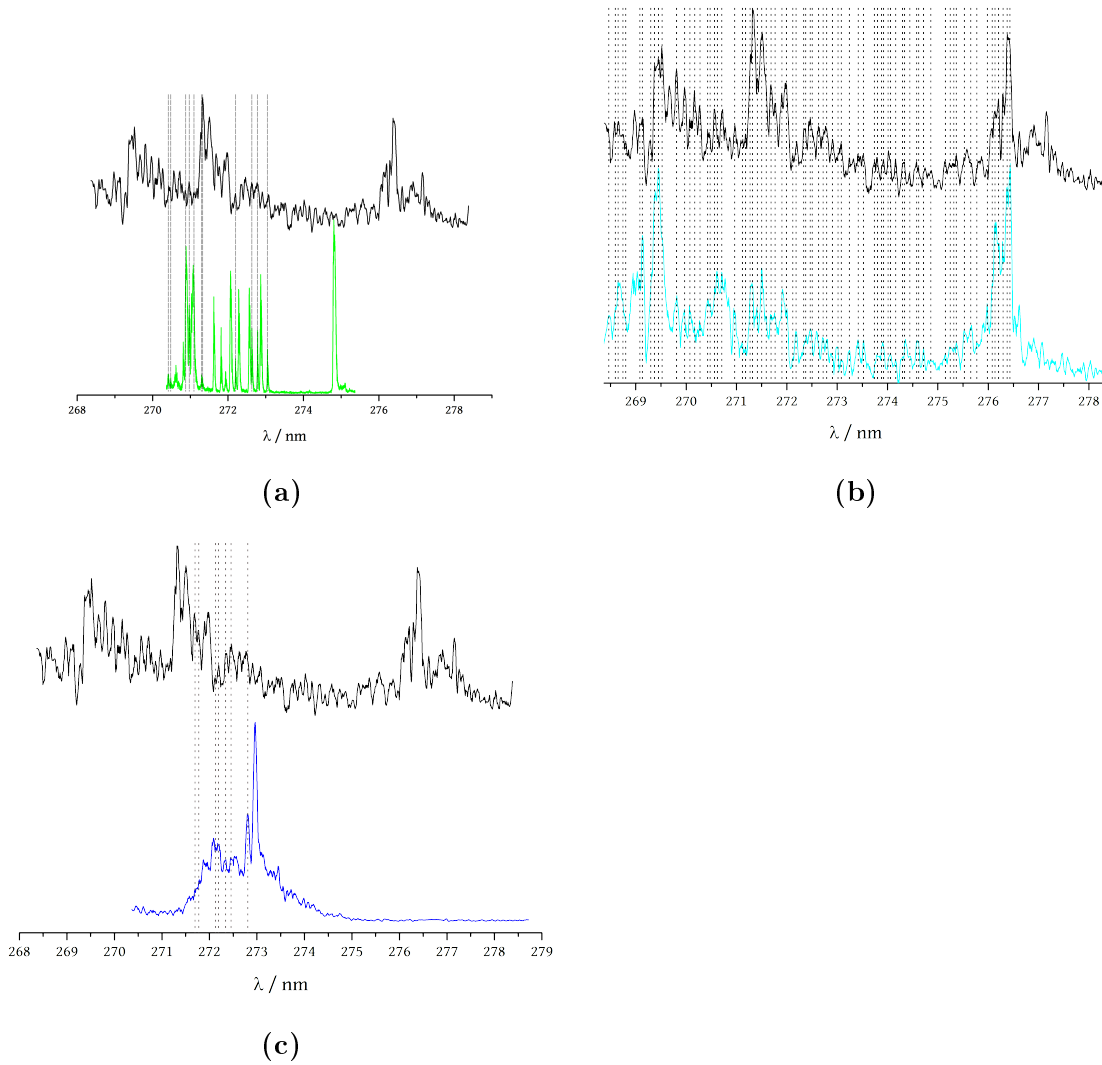


Abb. 6.35.: Vergleich des Anisol+*p*-Xylol-Cluster-Spektrums mit (a) dem Anisol-Monomer (grün), mit (b) dem Anisoldimer (cyan) und (c) dem *p*-Xyldimer (blau). Die gestrichelten grauen Linien zeigen im Vergleich übereinstimmende Schwingungen.

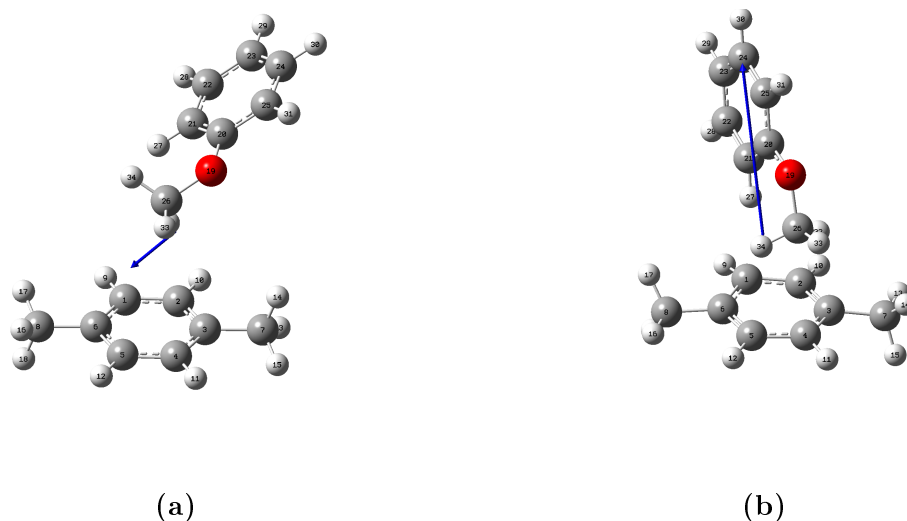


Abb. 6.36.: Berechnete Struktur des Anisol+*p*-Xylol-Cluster. (a) zeigt den berechneten Grundzustand, (b) den dazugehörigen ersten elektronisch angeregten Zustand. Es wurde der B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz verwendet, im angeregten Zustand TD-DFT. Die blauen Pfeile geben Richtung und Stärke des Dipolmomentes wieder, in (b) skaliert mit 0,3.

nicht die energetisch günstigste. Deshalb ist das simulierte Spektrum gegenüber dem elektronischen Ursprung des gemessenen Spektrums zu Wellenzahlen ab 200 cm^{-1} verschoben.

Sowohl die geometrische Struktur als auch das simulierte Spektrum zeigen deutliche Ähnlichkeiten mit dem Anisoldimer (Struktur II, vergleiche Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6) und dem Anisol+Toluol-Cluster (Struktur II, vergleiche Abbildung 6.14 und Abbildung 6.15). Dies ist nicht überraschend, da in Abbildung 6.35b in den betreffenden Wellenlängenregionen die beiden Spektren nahezu identisch im Auftreten von Signalen sind.

Durch die Anregung findet eine starke Änderung der geometrischen Struktur statt. Gleichzeitig ändert sich sowohl die Richtung als auch die Stärke des Dipolmomentes. Im Grundzustand verläuft das Dipolmoment in Richtung des Xylols mit einer Stärke von 1,6 D. Im ersten angeregten Zustand dagegen verläuft das Dipolmoment durch das Anisol in Richtung C_{21} mit einer zehnfachen Stärke verglichen zum Grundzustand (15,8 D). Bei der Anregung verliert das Xylol seine Planarität. C_1 und C_4 werden aus der Ebene leicht herausgedrückt. Der Energieunterschied zwischen Grundzustand und

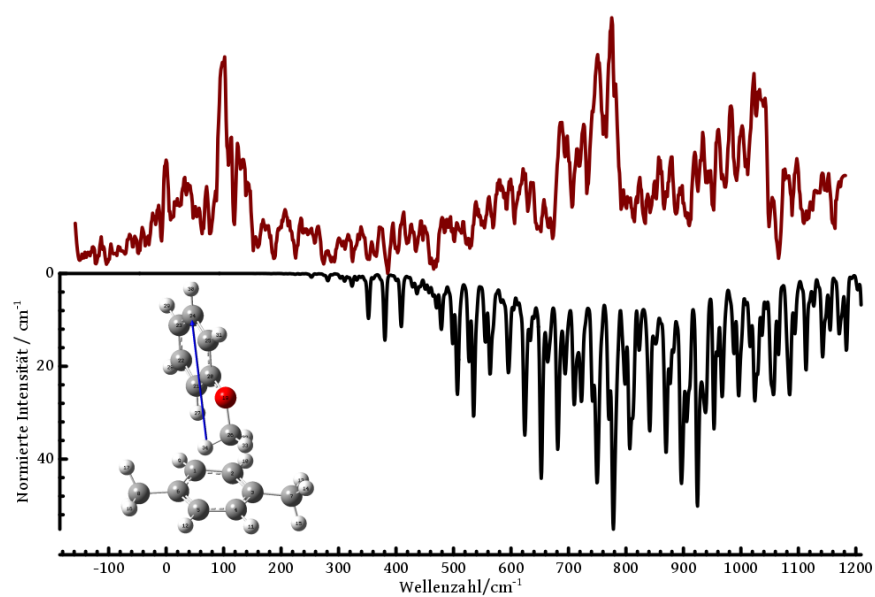


Abb. 6.37.: Vergleich des simulierten Spektrums der ersten zwölf Normalmoden des Anisol+*p*-Xylol-Clusters (Abbildung 6.36 unten, schwarz) mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot). Dabei wurde eine Halbwertbreite von 5 cm^{-1} und eine Temperatur von 100 K angenommen.

erstem angeregten Zustand beträgt 0,16 Ha (4,35 eV).

Im Anisol ist die Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand identisch mit der in Struktur II des Anisoldimers. Das elektropositivste Atom ist C₂₁. Es führt trotz der kaum vorhandenen Ladung am C₁ zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Struktur. Die hauptsächliche Stabilisierung erfolgt durch die Wasserstoffatome der Ethergruppe und den Ring-Kohlenstoffatomen des Xylols. Die Ladungsverteilung im Xylol-Ring ist deutlich unterschiedlich zum Anisol. C₃ ist das am stärksten positiv-geladene Atom im Xylolteil des Clusters. Dies liegt am starken positiven induktiven Effekt der Methylgruppe, wobei bei Methylgruppen in *para*-Position dieser Effekt nicht so stark auftritt. Die restlichen vier Kohlenstoffatome im Ring sind in unterschiedlicher Stärke negativ geladen. Die Wasserstoffbrückenbindung sollte im Anisoldimer deutlich stärker ausgebildet sein. Zwar ist die Anzahl an potentiellen stabilisierenden Kohlenstoffatomen in beiden Strukturen gleich, aber die Anordnung der negativen Ladungen im Anisoldimer entspricht eher der Methylgruppenanordnung. Außerdem sind die negativen Ladungen im Anisoldimer gleichmäßiger verteilt, im Xylol-Cluster liegen sie fast komplett auf dem C₂. Im Grundzustand ist die Elektronendichteverteilung im Anisol genauso wie im angeregten Zustand, während im Xylol die beiden Methylsubstitutionen die Elektronendichte gleichmäßig beeinflussen. Die jeweiligen *ipso*-Kohlenstoffatome tragen die positive Ladung resultierend aus dem positiven induktiven Effekt der Methylgruppen. Die restlichen Kohlenstoffatome sind gleichmäßig negativ geladen. Durch diese Anordnung ist es für das C₃₂ möglich mit dem C₁ zu interagieren, während zusätzlich das C₂₆ mit dem C₆ wechselwirken kann. Das H₃₄ kann durch die starke negative Ladung am substituierten Kohlenstoffatom C₈ einen zusätzlichen Stabilitätsbeitrag liefern.

Im simulierten Spektrum des Clusters sind deutliche Progressionen zu erkennen. Dabei setzen sich die simulierten Banden aus mindestens vier Normalmoden zusammen. Die jeweiligen Progressionen sind Kombinationen aus einer Progression der ersten Normalmode und Obertönen und Grundtönen von anderen Normalmoden. Die erste Normalmode ist eine β_2 -Mode (siehe Abbildung I.2a), bei der eine Rotation um den Mittelpunkt des *p*-Xylols stattfindet. Dabei rotieren das Xylol und das Anisol in entgegengesetzte Richtungen.

In vielen Schwingungen kommt eine Kombination des zweiten Obertons der zweiten Normalmode (ρ_1), des zweiten Obertons der dritten Normalmode (σ), der vierten (ρ_1)

und der sechsten (σ) Normalmode vor. Diese Kombination der vier Schwingungen wird im Folgenden ι genannt. Sie tritt in 124 Banden im Spektrum auf. In den anderen 53 Banden treten diese Normalmoden zwar auch auf, aber nicht in der entsprechenden Zusammensetzung.

Die zweite Normalmode ist eine ρ_1 -Mode (siehe Abbildung I.1a). Das Anisol und das *p*-Xylol rotieren unabhängig voneinander um jeweils eine Rotationsachse. Im Xylol liegt diese Achse durch C_1 und C_4 . Beim Anisol verläuft die Rotationsachse durch C_{23} und die Bindung zwischen C_{20} und C_{21} . Dadurch ist die Schwingung im Anisol nicht symmetrisch.

Die dritte Normalmode ist eine σ -Mode (siehe Abbildung I.1b). Hierbei rotiert das Anisol um die Bindung zwischen C_{20} und C_{25} . Das *p*-Xylol variiert den Abstand zwischen dem Anisol und dem Xylol.

Die vierte Normalmode ist eine ρ_1 -Mode (siehe Abbildung I.1c). Dabei liegt die Rotationsachse im *p*-Xylol durch die Bindung von C_5 und C_6 und von C_2 und C_3 , beim Anisol durch die Bindung von C_{20} und C_{25} und von C_{22} und C_{23} .

Die sechste Normalmode ist auch eine ρ_1 -Mode (siehe Abbildung I.1d). Dabei rotiert das Xylol um die Methylgruppenachse. Das Anisol führt eine 10a-ähnliche Schwingung aus.

Die fünfte Normalmode ist eine σ -Mode (siehe Abbildung I.2b). Dabei rotiert das Anisol um die Bindung zwischen C_{22} und C_{23} , während das *p*-Xylol in Richtung des Anisols schwingt und den Abstand zwischen Xylol und Anisol verändert.

Die Normalmoden sieben und acht sind Kombinationsschwingungen vom Anisol und Xylol (siehe Abbildungen I.2c und I.2d). Mode acht ist zum Beispiel eine Kombination von der 10b-Schwingung des Anisols, der 10a-Mode des Xylols und einer gleichzeitigen gegengleichen Rotation der Xylolmethylgruppe.

Die Normalmoden neun bis zwölf sind Moden, in denen einer der beiden Cluster Partner vorrangig oder alleine angeregt wird (siehe Abbildungen I.3a bis I.3d). Es gibt drei Methylschwingungen (9, 10 und 11), wobei die Xylol-Methylschwingungen in der gleichen Phase oder entgegengesetzt schwingen können. Die zwölfte Normalmode ist die 10b-Schwingung des Anisols.

Die strukturelle Übereinstimmung mit den Strukturen II sowohl des Anisoldimers als auch des Anisol+Toluol-Clusters zeigen, dass die Substituenten in diesem Falle einen

geringen Einfluss auf die geometrische Struktur haben, da das Anisol direkt mit dem Ring interagiert. Die andere elektronische Struktur des Anisoldimers in diesem Vergleich liegt an der grundsätzlich anderen Orientierung von Anisol-2 im Grundzustand im Vergleich zu dem Anisol-Cluster Partner der anderen beiden. Die Anregung des Anisoldimers verläuft nicht über eine der simulierten Normalschwingungen, weshalb keine Progressionen auftreten. Sowohl beim Toluol- als auch beim *p*-Xylol-Cluster ist dies der Fall. Die Spektren sehen deshalb ähnlich aus.

6.2.2.7. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens der Xylole

Die Xylole bilden trotz ihrer sonstigen Ähnlichkeiten unterschiedliche Strukturen während der Cluster-Bildung mit Anisol aus. Das *o*-Xylol und das *m*-Xylol bilden π -*stacking*-Strukturen aus, während das *p*-Xylol CH/ π -Bindungen bildet. Diese Strukturunterschiede sind auch in den Spektren zu erkennen. Die π -*stacking*-Geometrien ausbildenden Strukturen erzeugen Spektren mit zwei Signalgruppen. Die Signalgruppe a im *o*-Xylol-Cluster-Spektrum kann komplett mit den beiden berechneten Strukturen erklärt werden. Das Spektrum des *m*-Xylol-Clusters sieht sehr ähnlich aus. Die Signale sind aber deutlich breiter und das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist sehr viel schlechter als im *o*-Xylol-Cluster. Dies liegt daran, dass sich der *m*-Xylol-Cluster nicht besonders gut bildet. Erkennlich ist dies an der Qualität der Massen- und Wellenlängensignale des Anisoldimers und des Xylol-Clusters. Das Anisoldimer wurde bei jeder Messung als Vergleich mitgemessen. Ist dessen Massensignal intensiver als das Cluster-Massensignal kann von einer bevorzugten Bildung des Anisoldimers ausgegangen werden. Die Xylol-Cluster bilden sich deutlich schlechter.

Das *p*-Xylol-Cluster-Spektrum ähnelt dem des Anisoldimers sehr stark. Nur im Teil a des Spektrums sind kleine Unterschiede im Auftreten der Signale festzustellen.

Die drei Xylol-Isomere zeigen, dass das Modell von *Wheeler* nicht ohne weiteres angewendet werden kann. Die Xylole sind sich in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, so dass nach dem Modell die Umgebung, die auf das Anisol wirkt, sehr ähnlich sein sollte. Nach den Messungen und den entsprechenden Berechnungen ergibt sich das Bild, dass die elektronischen Eigenschaften sehr viel stärker von der Anordnung der Substituenten an dem geclusterten Ring abhängen, als von dem Modell vorhergesagt.

6.2.3. Der Cluster-Partner Mesitylen

Um den Einfluss von höheren Symmetrien auf die Cluster-Bildung zu untersuchen wurde das Mesitylen herangezogen. Mesitylen ist ein sehr symmetrisches Molekül. Am besten wird es beschrieben durch D_{3h} Symmetrie mit lokaler C_s -Symmetrie für die Methylgruppen. ReMPI-Spektren von Mesitylen und ihre Zuordnung wurden bisher nicht veröffentlicht. Es wird als π -Cluster Partner mit Metallen verwendet. [128]

6.2.3.1. Untersuchung des isolierten Chromophors Mesitylen

In Abbildung 6.38 ist das Spektrum von Mesitylen zu sehen. Der elektronische Ursprung liegt bei 273,9 nm ($36\,509\text{ cm}^{-1}$). Das entsprechende Massenspektrum, aufgenommen bei 273 nm, ist in Abbildung A.5a mit dem Signal des Mesitylen bei m/z 122 gezeigt.

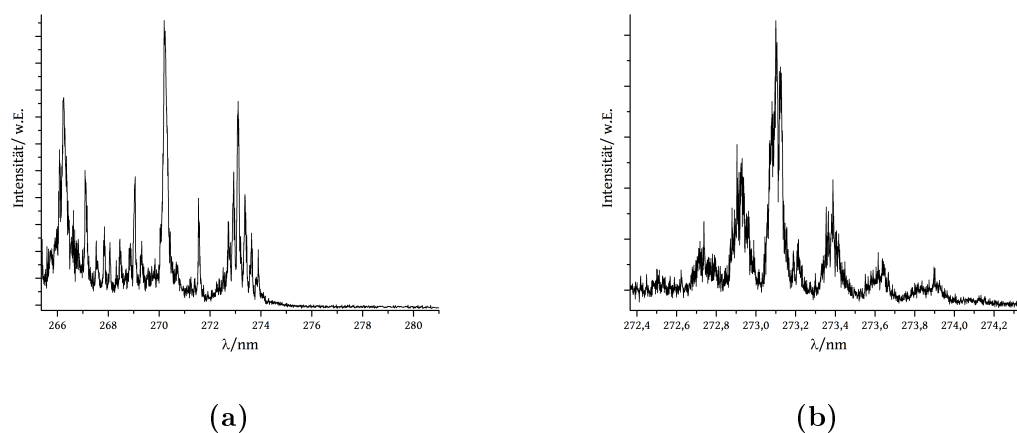


Abb. 6.38.: (a) Experimentell bestimmte ReMPI-Spektren von Mesitylen im Bereich von 265 nm – 281 nm
 (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs von Mesitylen, 273,9 nm.

Die einzelnen Schwingungen wurden mittels eigenen Rechnungen zugeordnet. Die Struktur von Mesitylen im Grund- und im ersten angeregten Zustand ist in Abbildung 6.39 zu sehen. Während der Anregung findet keine große Strukturänderung

statt. Lediglich die Winkel ändern sich etwas durch die Anregung. Das Molekül ist planar und jede Methylgruppe ist ein eigener Rotator (siehe Abbildung 6.39). Die Elektronendichteverteilung im Grundzustand zeugt von einem sehr starken positiven induktiven Effekt durch die Methylgruppen. Jedes zweite Kohlenstoffatom ist stark positiv geladen, die jeweils dazwischen liegenden negativ. Die Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand dagegen sieht deutlich anders aus. Die positive Ladung ist durch die Anregung auf den Methyl-Wasserstoffatomen, die negative auf den Methyl-Kohlenstoffatomen zentriert. Die Ring-Kohlenstoffatome tragen nur leichte Ladungsdifferenzen. Auch die Absolutwerte sind deutlich geringer. Unter diesen Umständen ist das Vorhandensein eines Dipolmoments weitestgehend ausgeschlossen. Abbildung 6.40 zeigt das simulierte Spektrum im Vergleich mit dem gemessenen. Allerdings kann in PGOPHER keine lokale sondern nur eine globale Symmetrie angegeben werden. Die Simulation wurde unter der Annahme von C_s -Symmetrie durchgeführt. Dabei sind die ersten 17 Normalmoden in die Simulation mit einbezogen ($T = 100$ K, Halbwertsbreite $= 5 \text{ cm}^{-1}$). Die Zuordnung der Schwingungen ist in Tabelle J.1 aufgeführt und in den Abbildungen J.1 bis J.3 sind die zur Simulation beitragenden Normalmoden zu sehen. Dabei ist auffällig, dass in fast jedem Signal mindestens eine Normalmode, die die Rotation mindestens einer Methylgruppe bewirkt, mitwirkt. Die einzigen Schwingungen, die ohne zusätzliche Rotation einer Methylgruppe angeregt werden, sind die 6a, 16b und 11. Das liegt daran, dass die 16b und die 11 selbst Methylgruppenrotationen beinhalten, während die 6a eine starke Streckschwingung der Methylgruppen und damit des ganzen Moleküls ist.

Die Übereinstimmung des experimentellen mit dem simulierten Spektrum ist nicht groß. Die Unstimmigkeiten ergeben sich bei den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Banden. Allerdings treten im simulierten Spektrum einige Signale auf, die im experimentellen Spektrum nicht erzeugt werden. Die Berechnungen müssten deswegen mit einem komplexeren Basissatz, ausgehend von den hier berechneten Strukturen, durchgeführt werden um realitätsnähere Ergebnisse zu erreichen. Dies konnte aus Zeitgründen nicht mehr abgeschlossen werden. Ein weiteres Kriterium für die Güte der berechneten Strukturen ist der Energieunterschied zwischen dem Grund- und angeregten Zustand. Dieser beträgt in den in Abbildung 6.39 gezeigten Strukturen 0,29 Ha (7,9 eV). Dieser Energieunterschied ist viel zu groß, als dass die Anregung mit einem Photon mit einer Energie im Bereich von 272 nm (4 eV) stattfinden könnte. In Ab-

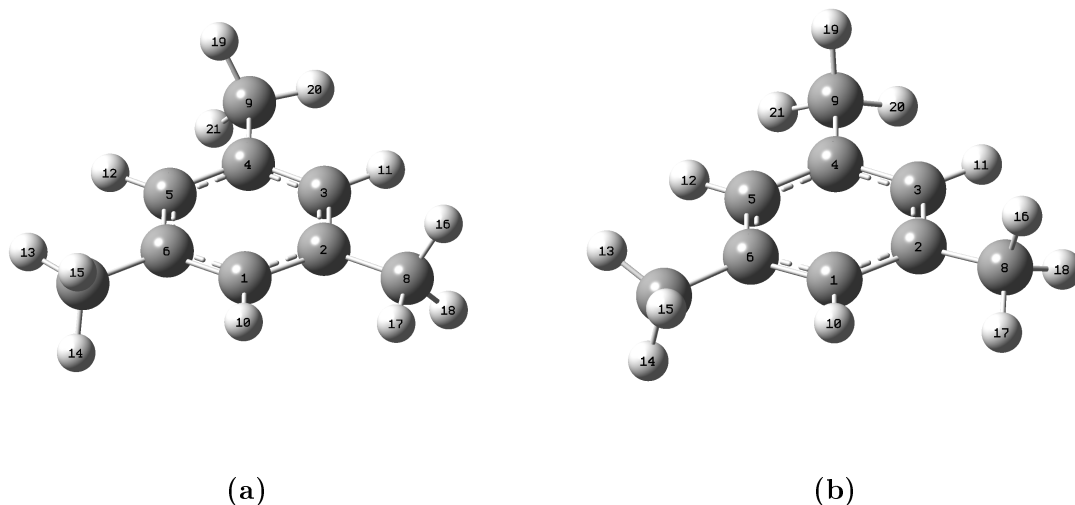


Abb. 6.39.: Berechnete Struktur von Mesitylen (a) im Grundzustand und (b) im ersten angeregten Zustand. Die Berechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz, im angeregten Zustand mit TD-DFT durchgeführt.

bildung 6.38 ist gezeigt, dass mit zwei Photonen ein ReMPI-Spektrum aufgenommen werden konnte. Die Energiedifferenz der berechneten Strukturen ist somit zu realitätsfern um als Modell zur Beschreibung der Substanz zu funktionieren. Die zugeordneten Schwingungen sollten deshalb nicht ohne vorherige Überprüfung verwendet werden.

6.2.3.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+Mesitylen-Cluster

In Abbildung 6.41 ist das ReMPI-Spektrum des Anisol+Mesitylen-Clusters zu sehen. Im Spektrum sind vier Gruppen von Signalen in unterschiedlichen Intensitäten und Breiten auszumachen. Eine davon liegt um den elektronischen Ursprung (277,6 nm – 276,2 nm) und die anderen drei im Bereich ab 272 nm (b: 271,9 nm – 270,8 nm, c: 270,6 nm – 269,1 nm, d: 268,4 nm – 267,0 nm). Der elektronische Ursprung wurde durch das Clustern um 3 nm auf 277,2 nm ($36\,075\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zum Monomerspektrum rotverschoben. Das entsprechende Massenspektrum, aufgenommen bei 276 nm, ist in Abbildung A.5b mit dem Massesignal des Anisol+Mesitylen-Clusters bei m/z 228 gezeigt.

Der Vergleich mit dem Mesitylen-Monomer zeigt nur wenige Übereinstimmungen

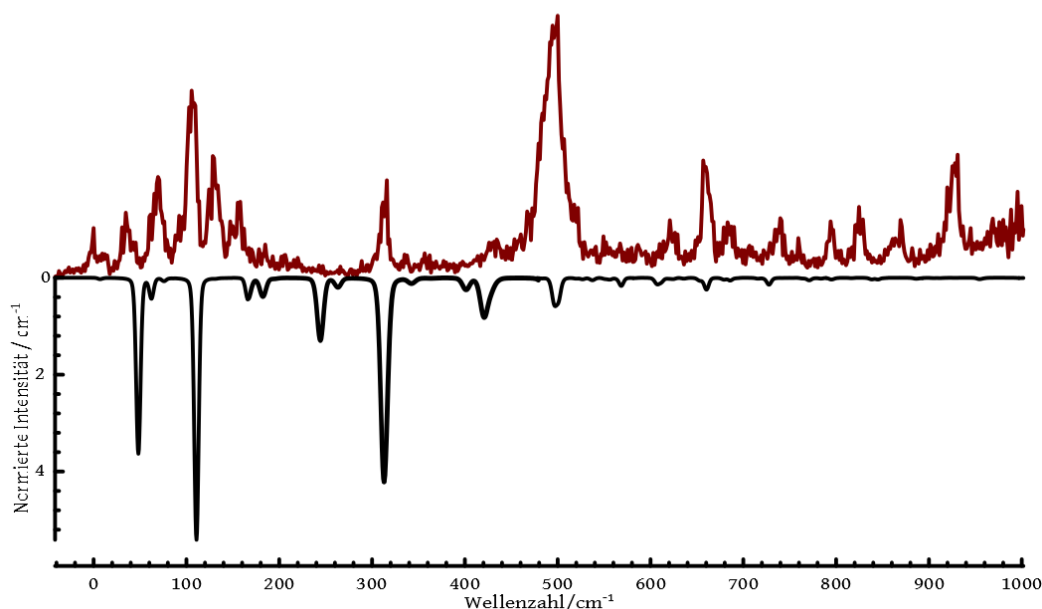


Abb. 6.40.: Simulation des Mesitylen-Spektrums. Rot, gemessenes Spektrum, schwarz, simuliertes Spektrum, Simulationstemperatur 100 K, Linienbreite 5 cm^{-1} .

(Abbildung 6.41b). Der elektronische Ursprung des Mesitylens und die beiden direkt benachbarten Signale tauchen im Untergrund des Cluster-Spektrums auf. Des Weiteren tritt das intensivste Mesitylen-Signal in einer Schulter des intensivsten Signals des Clusters auf. Die Intensität der anderen übereinstimmenden Signale spielen im Mesitylen eine untergeordnete Rolle. Zum Teil stimmen sie mit Signalen in Banden-Schultern zum Teil mit dem Untergrund überein. Etwas Ähnliches gilt für das Anisol-Monomer (Abbildung 6.41c), es gibt zwar einige Übereinstimmungen mehr als mit dem Mesitylen, aber auch diese Schwingungen gehen im Untergrund des Cluster-Spektrums unter oder befinden sich in der Flanke von intensiveren Signalen.

Ein anderes Bild ergibt sich beim Vergleich mit dem Anisoldimer (Abbildung 6.41d). Viele wichtige Schwingungen des Dimer-Spektrums tauchen im Cluster-Spektrum auf. Die zugrunde liegenden Strukturen des Anisol+Mesitylen-Clusters sollten denjenigen des Anisoldimers ähnlich sein. Wird das Spektrum des Anisol+Mesitylen-Clusters mit den Spektren des Anisol+*p*-Xylol- und des Anisol+Toluol-Clusters verglichen, sind

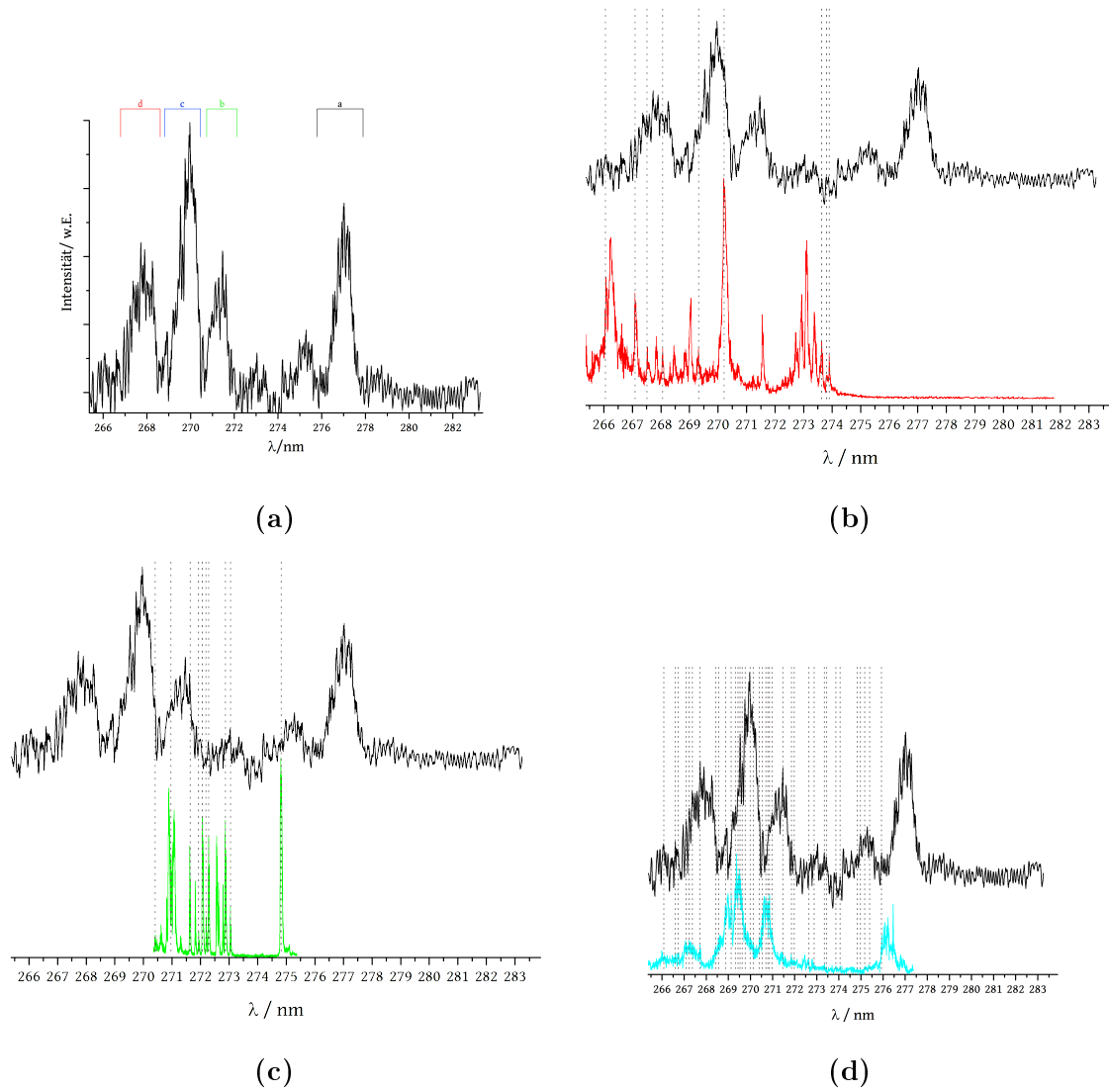


Abb. 6.41.: (a) Experimentell bestimmtes Übersichtspektrum von Anisol+Mesitylen-Cluster. Vergleich des Cluster-Spektrums mit (b) dem Mesitylen-Monomer (rot), (c) dem Anisol-Monomer (grün) und (d) dem Anisoldimer (cyan). Die gestrichelten grauen Linien zeigen übereinstimmende Schwingungen im Vergleich an.

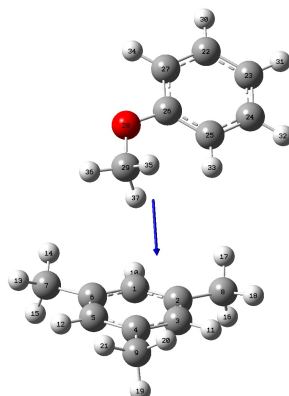


Abb. 6.42.: Berechnete Struktur des Grundzustands des Anisol+Mesitylen-Clusters.
Es wurde der B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz verwendet.

Übereinstimmungen in den Signalen zu erkennen. Diese Ähnlichkeiten legen eine geometrische Ähnlichkeit zwischen den Strukturen der Isomere nahe. Es ist davon auszugehen, dass ein Strukturisomer des Mesitylen-Clusters eine CH/ π -Struktur aufweist und diese für die drei Signalgruppen ab 272 nm verantwortlich ist. Eine Anregung des Anisol+Mesitylen-Clusters wird vermutlich von einer ähnlichen Struktur wie in Abbildung 6.36a zu einer wie in Abbildung 6.36b führen. Das Isomer mit der geringsten Energie sollte sich allerdings von der Struktur desjenigen des Anisol+*p*-Xylol-Clusters unterscheiden. Dies ist an der Rotverschiebung des elektronischen Ursprungs des Mesitylen- im Vergleich zu dem des *p*-Xylol-Clusters zu sehen. Der Mesitylen-Cluster zeigt im Bereich des elektronischen Ursprungs (Gruppe a) ein breites Signal, unter dem einige, nicht aufgelöste Signale liegen, während beim *p*-Xylol-Cluster dieser Bereich schmale Banden zeigt. Die Signalgruppe a in Abbildung 6.41a muss von mindestens einer anderen Geometrie stammen.

Nur eine Rechnung des Anisol+Mesitylen-Clusters im Grundzustand führte zu Konvergenz. Die Struktur ist in Abbildung 6.42 gezeigt. Über die Struktur im angeregten Zustand und das sich daraus ergebende Spektrum können keine Aussagen getroffen werden. Die Struktur zeigt allerdings im Grundzustand Ähnlichkeit mit den Strukturen des Anisol+*p*-Xylol- und dem Anisol+Toluol-Clusters. Das Auftreten einer CH/ π -Struktur ist durch das Ergebnis dieser Rechnung anzunehmen. Ihr Einfluss auf das Spektrum kann durch die Rechnung nicht gegeben werden.

6.2.3.3. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens von Mesitylen

Aussagen über die Struktur des Anisol+Mesitylen-Clusters können nur durch Vergleich mit bereits besprochenen Clustern getroffen werden, da die quantenmechanischen Berechnungen für diesen Fall zu keiner Konvergenz führten. Schon die Berechnung des Monomers führte zu einer Reihe von Problemen, die in einem unwahrscheinlichen Energieunterschied zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand mündete. Da der Cluster mehr Freiheitsgrade hat als das Monomer, ist dessen Berechnung deutlich komplizierter.

Das Spektrum des Anisol+Mesitylen-Clusters stimmt in weiten Teilen mit denjenigen des Anisoldimers und des Anisol+*p*-Xylol-Clusters überein. Deswegen ist zu vermuten, dass einige Anisol+Mesitylen-Cluster-Isomere eine ähnliche räumliche Struktur wie die berechneten des Anisoldimers und des Anisol+*p*-Xylol-Clusters aufweisen. Hauptsächlich werden im Anisol+Mesitylen-Cluster CH/ π -Strukturen ausgebildet. Über die Geometrie des Isomers, das die Signalgruppe a im ReMPI-Spektrum des Clusters hervorruft, kann keine Aussage getroffen werden. Auszuschließen ist eine polare Wechselwirkung, da das Mesitylen kein nennenswertes Dipolmoment besitzt. Möglich wäre eine π -stacking-Struktur, wie sie die Berechnung des Anisol+*m*-Xylol-Clusters vermuten lässt, oder eine weitere CH/ π -Struktur. Da für den *m*-Xylol-Cluster keine Berechnung des angeregten Zustandes konvergierte und somit auch keine Simulation des daraus resultierenden Spektrums gemacht werden konnte, kann auch keine Bedeutung der π -stacking-Struktur für das Cluster-Spektrum abgeschätzt werden. Die Tatsache, dass diese Struktur im Grundzustand konvergierte, zeigt allerdings, dass sie nicht unerheblich für den Cluster sein kann. Das Mesitylen ist strukturell dem *m*-Xylol sehr ähnlich. Eine ähnliche geometrische Struktur der Cluster ist deswegen plausibel. Ohne weitere quantenmechanische Berechnungen ist eine abschließende Betrachtung zur geometrischen Struktur des Anisol+Mesitylen-Clusters nicht möglich.

6.2.4. Abschätzung der Dissoziierungsenergie der Cluster

Aus den zugeordneten Progressionen der einzelnen Cluster kann die Dissoziierungsenergie bestimmt werden. Der Abstand zwischen zwei Schwingungsenergieniveaus beträgt

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{v+1} - \epsilon_v \quad (6.1)$$

$$= \bar{\omega}_e(1 - 2x_e(v+1)) \quad (6.2)$$

Mit wachsendem v nimmt der Abstand linear ab, weshalb die Dissoziierungsgrenze $v'' = 0 \rightarrow v'_{max}$ mittels einer *Birge-Sponer*-Extrapolation [2] der Wellenzahldifferenzen benachbarter Banden bestimmt werden kann. Alle zugeordneten Banden gehören der $v'' = 0$ -Progression an, so dass Gleichung 6.4 gilt.

$$\Delta\bar{\nu}_{v'} = \bar{\nu}_{0 \rightarrow v'+1} - \bar{\nu}_{0 \rightarrow v'} \quad (6.3)$$

$$= (a' - b') - 2b'v' \quad (6.4)$$

Die Wellenzahldifferenz wird gegen den Nummerierungsindex der Quantenzahlen aufgetragen.

$$v' = v'_0 + n \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.5)$$

Wird 6.5 in 6.4 eingesetzt, ergibt sich die Geradengleichung 6.7.

$$\Delta\bar{\nu}_n = (a' - b') - 2b'(v'_0 + n) \quad (6.6)$$

$$= A - Bn \quad (6.7)$$

Der Maximalwert von v ist damit durch das v_{max} gegeben, für das Gleichung 6.8 gilt.

$$\bar{\omega}_e(1 - 2x_e(v_1)) = 0 \quad (6.8)$$

Bezogen auf die erhaltene Geradengleichung ergibt sich Gleichung 6.9.

$$\bar{v}_{max} = \bar{v}_0 + \frac{A}{2} \left(\frac{A}{B} + 1 \right) \quad (6.9)$$

Die erhaltenen Werte sind Richtwerte, Gleichung 6.2 gilt nur bei niedrigen Werten von v , bei höheren Werten werden Terme dritter und vierter Ordnung wichtig. $\Delta\epsilon$ nimmt in der Realität schneller ab, als mit dieser Methode bestimmt werden kann. [129]

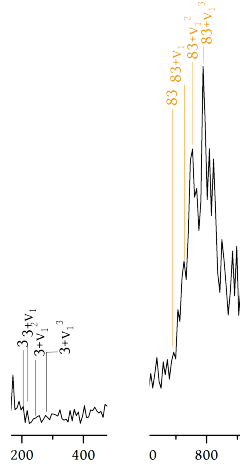


Abb. 6.43.: Darstellung der an der 3- und 83-Progressionen beteiligten Signale im Anisol+Toluol-Spektrum. 3 bis $3 + v_1^3$ und 83 bis $83 + v_1^2$ sind mittels der Simulation zugeordnet, $83 + v_1^3$ ist abgeschätzt über die Umgebung.

6.2.4.1. Anisol+Toluol-Cluster

Die Zuordnung der einzelnen Progressionen von Struktur II ist in Tabelle E.2 aufgeführt. Am Beispiel der 3- und 83-Progression wird das Vorgehen zur Abschätzung der Dissoziierungsenergie dargelegt. Diese beiden Progressionen bieten sich dafür an, weil sie ν_1 in allen drei von der Simulation erlaubten Zuständen zeigen und die 3-Progression am Anfang des Spektrums und die 83-Progression am Ende des Spektrums auftauchen. Durch Anharmonizität hervorgerufene Abweichungen für die ermittelte Dissoziationsenergie sollten dadurch auffallen. Da für die Berechnung Differenzen der Wellenzahlen zwischen den zwei aufeinanderfolgenden Progressionsbanden benötigt werden, sind drei Progressionsteilnehmer (d.h. zwei Werte) für eine Abschätzung zu wenig. Daher wird, wie in Abbildung 6.43 gezeigt, ein viertes Signal gesucht, das zu der Progression gehören könnte. Dieses Signal ist in Abbildung 6.47 mit $83 + v_1^3$ bezeichnet und wurde durch Vergleich der Signale in der Umgebung gefunden. Für die Progression 3 wurde kein weiteres Signal hinzugezogen, weil die einbezogenen Signale eine sehr geringe Intensität haben. Mit Gleichung 6.9 und den aus Abbildung 6.44 ermittelten Geradengleichungen

$$\Delta\bar{\nu}_{n,3} = 39,3\text{cm}^{-1} - 7,1\text{cm}^{-1} \cdot n \quad (6.10)$$

$$\Delta\bar{\nu}_{n,83} = 38,7\text{cm}^{-1} - 6,2\text{cm}^{-1} \cdot n \quad (6.11)$$

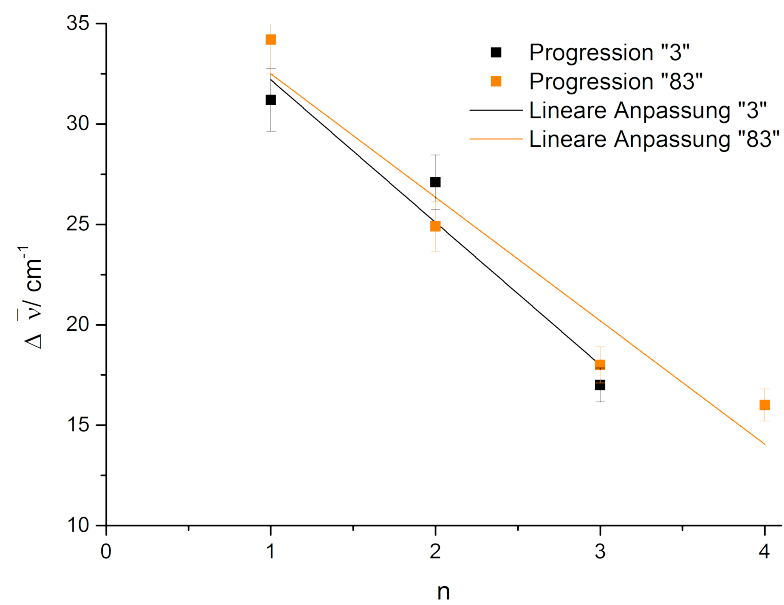


Abb. 6.44.: Darstellung der Wellenzahlendifferenz gegen den Nummerierungsindex der 3- und 83-Progressionen. Die Geradengleichung ergibt sich zu $\Delta \bar{\nu}_n = 39,3 \text{ cm}^{-1} - 7,1 \text{ cm}^{-1} \cdot n$ bzw. $\Delta \bar{\nu}_n = 38,7 \text{ cm}^{-1} - 6,2 \text{ cm}^{-1} \cdot n$.

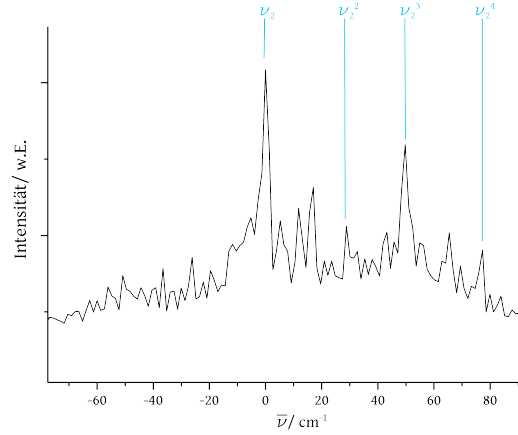


Abb. 6.45.: Darstellung der an der 2-Progression beteiligten Signale im Anisol+*o*-Xylol-Spektrum. ν_2 bis ν_2^3 sind mittels der Simulation zugeordnet, ν_2^4 ist abgeschätzt über die Umgebung.

ergibt sich für

$$D_3 = 385,6 \text{ cm}^{-1} \quad (6.12)$$

$$= 0,05 \text{ eV} \quad (6.13)$$

$$D_{83} = 929,36 \text{ cm}^{-1} \quad (6.14)$$

$$= 0,12 \text{ eV} \quad (6.15)$$

$$(6.16)$$

6.2.4.2. Anisol+*o*-Xylol-Cluster

Die Zuordnungen der Progression in Struktur I des Anisol+*o*-Xylol-Komplexes sind in Tabelle F.2 zu finden. Am Beispiel der Progression der 2. Normalmode wird die Dissoziationsenergie abgeschätzt. Wie in Abbildung 6.45 gezeigt, wird das Signal bei $77,25 \text{ cm}^{-1}$, zusätzlich zu der Zuordnung in Tabelle F.2, als dritter Oberton der ν_2 -Normalmode vorgeschlagen. Mit Gleichung 6.9 und der aus Abbildung 6.46 ermittelten Geradengleichung

$$\Delta\bar{\nu}_{n,2} = 26,3 \text{ cm}^{-1} - 0,15 \text{ cm}^{-1} \cdot n \quad (6.17)$$

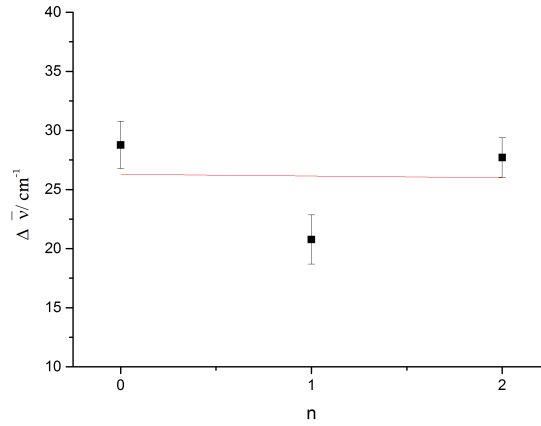


Abb. 6.46.: Darstellung des Nummerierungsindex' der 2-Progression gegen die Wellenzahlendifferenz. Die Geradengleichung der Schwerpunktsgerade ergibt sich zu $\Delta \bar{\nu}_n = 26,3 \text{ cm}^{-1} - 0,15 \text{ cm}^{-1} \cdot n$.

ergibt sich für

$$D_2 = 2378,34 \text{ cm}^{-1} \quad (6.18)$$

$$= 0,29 \text{ eV}. \quad (6.19)$$

6.2.4.3. Anisol+*p*-Xylol-Cluster

Die Zuordnung der einzelnen Progressionen von Struktur III ist in Tabelle I.1 aufgeführt. Am Beispiel der e-Progression wird das Vorgehen zur Abschätzung der Dissoziierungsenergie dargelegt. Die e-Progression bietet sich dafür an, weil sie ν_1 in allen drei von der Simulation erlaubten Zuständen zeigt. Auch in diesem Fall werden für die Berechnung Differenzen der Wellenzahlen zwischen den zwei aufeinanderfolgenden Progressions-Teilnehmern benötigt. Deshalb sind drei Progressionsbanden für eine Abschätzung zu wenig. Es wird ein viertes Signal gesucht, das zu der Progression gehören könnte, wie in Abbildung 6.47 gezeigt. Dieses Signal ist in Abbildung 6.47 mit e^4 bezeichnet und wurde durch Vergleich der Signale in der Umgebung gefunden.

Zu niedrigeren Wellenzahlen konnte kein Progressionsteilnehmer identifiziert werden (möglich wäre ν_1^0). Alle auftretenden Signale in dem Bereich um 947 cm^{-1} sind bereits zugeordnet (siehe Tabelle I.1).

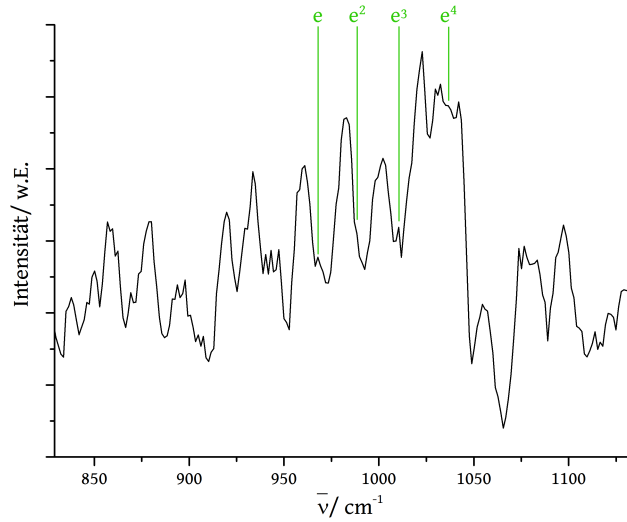


Abb. 6.47.: Darstellung der an der e-Progression beteiligten Signale im Anisol+*p*-Xylol-Spektrum. e bis e^3 sind mittels der Simulation zugeordnet, e^4 ist durch Beurteilung der Umgebung zugeordnet.

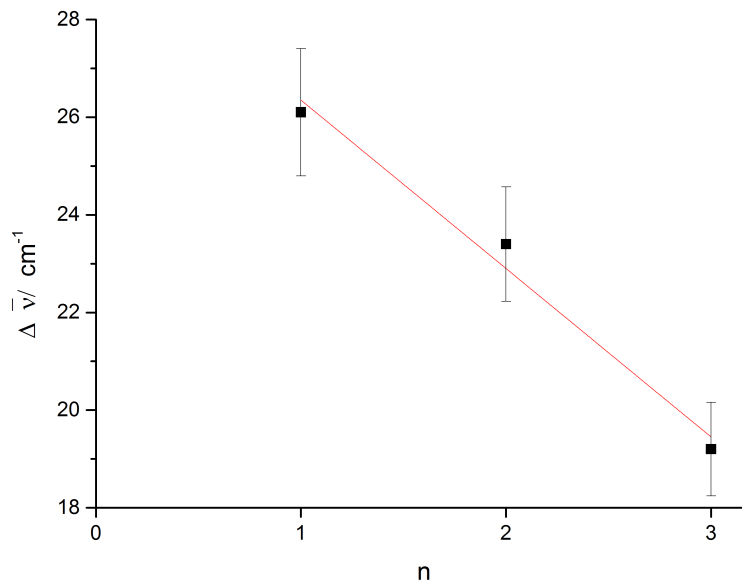


Abb. 6.48.: Auftragung des Nummerierungsindex der e-Progression gegen die Wellenzahldifferenz. Die Geradengleichung ergibt sich zu $\Delta \bar{\nu}_n = 29,8 \text{ cm}^{-1} - 3,45 \text{ cm}^{-1} \cdot n$.

Mit Gleichung 6.9 und der aus Abbildung 6.48 ermittelten Geradengleichung

$$\Delta\bar{\nu}_n = 29,8 \text{ cm}^{-1} - 3,45 \text{ cm}^{-1} \cdot n \quad (6.20)$$

ergibt sich für

$$D = 1165,2 \text{ cm}^{-1} \quad (6.21)$$

$$= 0,14 \text{ eV}. \quad (6.22)$$

6.2.4.4. Zusammenfassung der Abschätzung der Dissoziierungsenergie der Cluster

Die *Birge-Sponer*-Extrapolation wird normalerweise an langen Progressionen in Spektren durchgeführt. In den hier untersuchten Fällen sind wegen der Methodik des zu Grunde liegenden Programms drei zugeordnete Progressionsbanden das maximal Mögliche. Eine vierte Bande, die vielleicht zu der betrachteten Progression gehört, kann in den meisten Fällen angenommen werden. Bei der Einschätzung der Ergebnisse für die Dissoziierungsenergie muss weiterhin beachtet werden, dass die der Zuordnung in den Spektren zu Grunde liegenden quantenmechanischen Berechnungen von harmonischen Oszillatoren ausgehen, Dissoziation also gar nicht möglich ist. Dass es trotzdem möglich war, Dissoziierungsenergien auszurechnen, liegt an der Zuordnung der harmonischen Berechnung zu der anharmonischen Wirklichkeit. Dadurch ergibt sich ein methodischer Fehler, der sich in der Berechnung der Dissoziierungsenergie weiter fortpflanzt.

Die erhaltenen Dissoziierungsenergien für den Anisol+Toluol-Cluster haben keine Aussagekraft, da sie zu weit auseinander liegen. Der Wert für die 3-Progression ist durch die niedrige Intensität der Signale im Spektrum zweifelhaft. Der Wert der 83-Progression, 0,12 eV, dagegen liegt in der erwarteten Größenordnung für *van-der-Waals*-Cluster ($900 \text{ cm}^{-1} - 2500 \text{ cm}^{-1}$). Auch die Werte für Anisol+*o*-Xylol-Cluster, 0,29 eV und Anisol+*p*-Xylol-Cluster, 0,14 eV, liegen in der erwarteten Größenordnung. [39, 130, 131] Wegen der benannten methodischen Fehler sind diese Werte als Richtwerte nicht als Absolutwerte für die Dissoziierungsenergie der Cluster in den jeweils entsprechenden Strukturen anzusehen.

6.2.5. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens unpolarer Cluster-Partner

Die untersuchten Cluster-Partner zeigen sehr unterschiedliches Verhalten. Gemeinsam ist ihnen allen, dass die Cluster-Spektren Signale in Gruppen und stark verbreitert zeigen. Dies liegt an den vielen verschiedenen Strukturisomeren, die die Cluster bilden können. Die einzelnen Isomere sind sich untereinander so ähnlich, dass sie bei sehr ähnlichen Wellenlängen absorbieren, aber nicht an den identischen. Ein gutes Beispiel dafür sind die beiden Strukturisomere I und III des Clusters von *o*-Xylol mit Anisol. Die Absorption der Struktur III ist um $16,57\text{ cm}^{-1}$ rotverschoben. Über die Simulationen der Spektren der berechneten Strukturen ist eine Zuordnung der Hauptisomere möglich. Über genauen Vergleich der Spektren untereinander können für das *m*-Xylol und das Mesitylen als Cluster Partner die vorherrschenden Strukturen postuliert werden. Diese müssen im Weiteren über Rechnungen verifiziert werden.

p-Xylol und Mesitylen haben ein auffallend übereinstimmendes Spektrum mit dem Anisoldimer. Die Übereinstimmung der Spektren der Cluster-Partner untereinander lässt sich auf das fehlende Dipolmoment der beiden Substanzen zurückzuführen ($0,0002\text{ D}$ bzw. $0,0908\text{ D}$). Das Cluster-Dipolmoment wird dadurch wie im Anisoldimer nur durch das Anisol bestimmt. Jegliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind in diesen Clustern ausgeschlossen. Die Cluster-Bildung der beiden Spezies muss also über π - π - oder CH/π -Wechselwirkungen stattfinden. Die Rechnungen und Simulationen zeigen für *p*-Xylol CH/π -Wechselwirkungen. Werden die Elektronendichteverteilungen im *p*-Xylol und Anisoldimer verglichen, ist ersichtlich, dass sie recht ähnlich aber nicht identisch sind. Dass trotzdem ein so ähnliches Spektrum mit dem *p*-Xylol erzeugt wurde, deutet darauf hin, dass die Elektronendichteverteilung nicht der vorrangige Parameter zur Umgebungsgestaltung ist. Werden die Strukturen für das Anisoldimer und den Cluster mit *p*-Xylol mit dem Methan+Toluol-, +Benzol-, +Xylol- oder +Mesitylen-Cluster verglichen [52], wird eine ähnliche Struktur gebildet. Der elektronische Ursprung verschiebt sich bei diesen Clustern um 39 cm^{-1} bis 56 cm^{-1} ins Rote. Durch den hier verwendeten, größeren Cluster Partner Anisol wird diese Rotverschiebung und damit die Stabilisierung verstärkt.

Eine Systematik der Verschiebung des elektronischen Ursprungs durch das Clustern, wie sie in [52] angenommen wird, ist bisher nicht zu beobachten.

Stimme die Hypothese von *Barone et al.* [124], dass es egal sei, welcher Cluster-Partner dem Anisol angeboten wird, müssten alle Spektren der bisher untersuchten Cluster gleich sein. Dies wäre der Fall, wenn das lokale Direkt-Interaktions-Modell von *Wheeler et al.* [1] gelten würde. Dieses gilt aber nur, solange die Umgebung der verglichenen Cluster gleich ist. Bei einigen Cluster-Partnern ist die Umgebung vergleichbar, was zu ähnlichen Spektren führt. Es gibt durchaus Strukturisomere von gleichen Cluster-Partnern, die zu unterschiedlichen Umgebungen führen. Ohne die geometrische Struktur oder die elektronischen Spektren zu kennen, kann keine Voraussage über die Umgebungen getroffen werden und somit auch nicht behauptet werden, dass die Spektren bzw. die Struktur bestimmte Merkmale hat.

6.3. Das Cluster-Verhalten polarer Cluster-Partner

Wenn ein geringes Dipolmoment in den Cluster-Partnern vorliegt, treten vorrangig π -stacking- oder CH/ π - Wechselwirkungen auf. Im Folgenden werden stärker polare Cluster-Partner und deren Einfluss auf Cluster-Struktur und -Spektrum untersucht (Abbildung 6.49). Dabei wird zuerst das Monomerspektrum besprochen und darauf folgend das Cluster-Spektrum. Die Cluster-Partner sind dabei nach Anzahl und Position der Substituenten sortiert.

6.3.1. Der Cluster-Partner Phenetol

Phenetol wird als Prototyp für Mesogene verwendet, weshalb die möglichen intermolekularen Wechselwirkungen von Interesse sind. [132] Auf Grund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu Anisol ist zu vermuten, dass die mit Phenetol gebildeten Cluster eine ähnliche Struktur wie das Anisoldimer zeigen. Durch die verlängerte aliphatische Kette können stärkere Dispersionswechselwirkungen mit Cluster-Partnern eingegangen werden. In der Ethylgruppe ist die Ladungsverteilung deutlich anders als im Anisol, weshalb stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können.

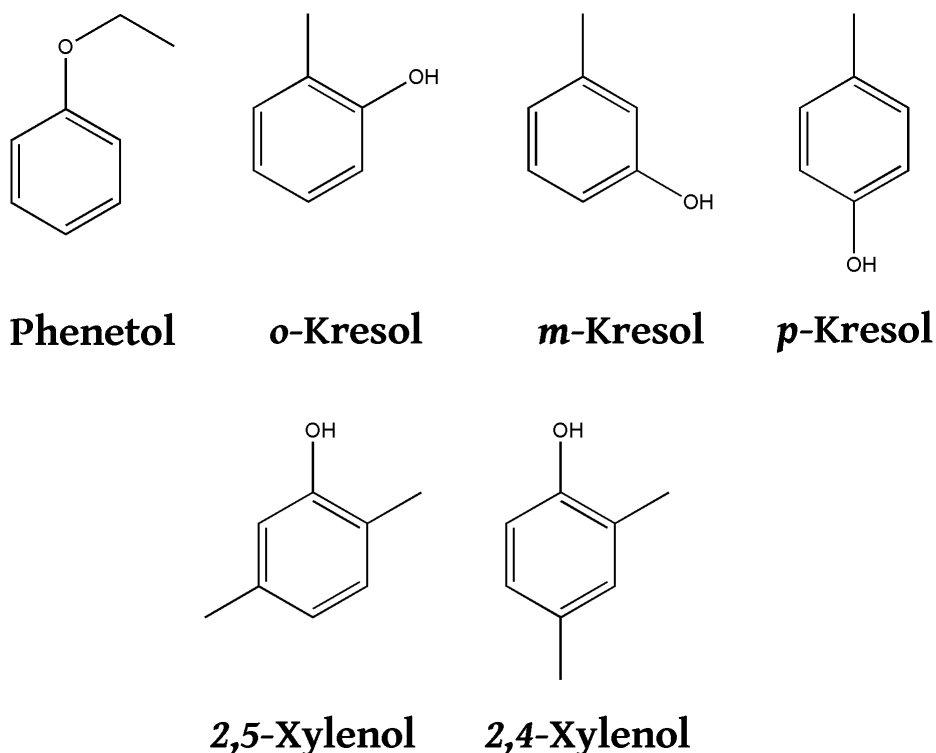


Abb. 6.49.: Übersicht der untersuchten polaren Cluster-Partner des Anisols.

6.3.1.1. Untersuchung des isolierten Chromophors Phenetol

Das Phenetol wurde 2006 von *Ramanathan et al.* mittels Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie untersucht. [133] Dabei wurde das Signal bei $36\,373\text{ cm}^{-1}$ (274,9 nm) als elektronischer Ursprung der Struktur in Abbildung 6.51 angegeben. [133] In Abbildung 6.50 und in [134] liegt der elektronische Ursprung bei $36\,129\text{ cm}^{-1}$ (276,8 nm). *Ramanathan et al.* haben auf Grund ihres begrenzten Messbereich nicht das energetisch niedrigste Isomer sondern das *trans*-Isomer vermessen. Das erhaltene Spektrum in Abbildung 6.50a zeigt Signale von beiden Isomeren.

In Abbildung 6.51a, 6.51b, 6.51c und 6.51d sind die berechneten Strukturen des *gauche*- und *trans*- Phenetols sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand zu sehen. Die daraus berechneten Schwingungen sind wegen sterischen Hinderungen etwas unterschiedlich zum Benzol oder Anisol. Die 18b-Mode zum Beispiel liegt nicht vollständig in der Ebene, sondern die Ethylgruppe scheint die Wasserstoffatome zum

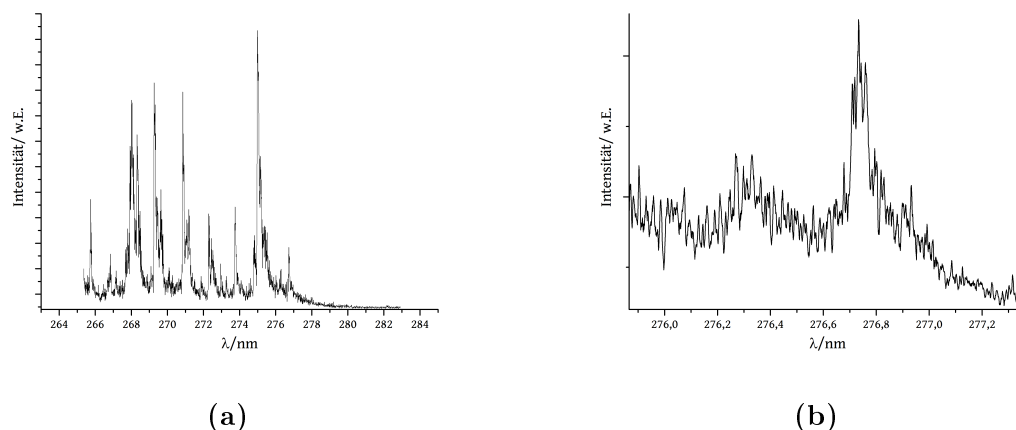


Abb. 6.50.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Phenetol im Bereich von 283 nm – 265 nm. (b) ReMPI-Spektrum im Bereich des elektronischen Ursprungs von Phenetol bei $36\,129\text{ cm}^{-1}$.

Teil aus der Ebene zu drücken (siehe Abbildung K.3).

Die Strukturen des Phenetols verändern sich während der Anregung kaum. Das Dipolmoment verstärkt sich von 1,4 D durch die Anregung auf knapp das Doppelte, 3,0 D, im *trans*-Isomer und von 1,5 D auf 3,0 D im *gauche*-Isomer.

Beim *gauche*-Isomer ändern sich die Winkel durch die Anregung um 2° . Dabei weitet sich der Winkel über dem Ethersauerstoffatom, während sich der über der Ethylgruppe zusammenzieht. Der Winkel im Ring über C_5 dehnt sich um 3° aus, der Winkel über C_6 reduziert sich um den gleichen Betrag. Die Bindungslängen bleiben während der Anregung ungefähr gleich.

Im *trans*-Isomer weitet sich der Winkel über dem Ethersauerstoffatom durch die Anregung von 119° auf 121° . Der Ring dehnt sich am C_1 um 3° von 120° auf 123° aus. Der Rest des Rings kompensiert diese Ringerweiterung durch Verkleinerung der Winkel um 1° , außer beim Winkel über C_4 , der von 119° auf 122° geweitet wird. Auch in diesem Isomer bleiben die Bindungslängen bei der Anregung ungefähr gleich.

In Abbildung 6.52 sind die simulierten Spektren der *gauche*-Struktur (13 Normalmoden, schwarz, 100 K und einer Signaltbreite von 8 cm^{-1}) und der *trans*-Struktur

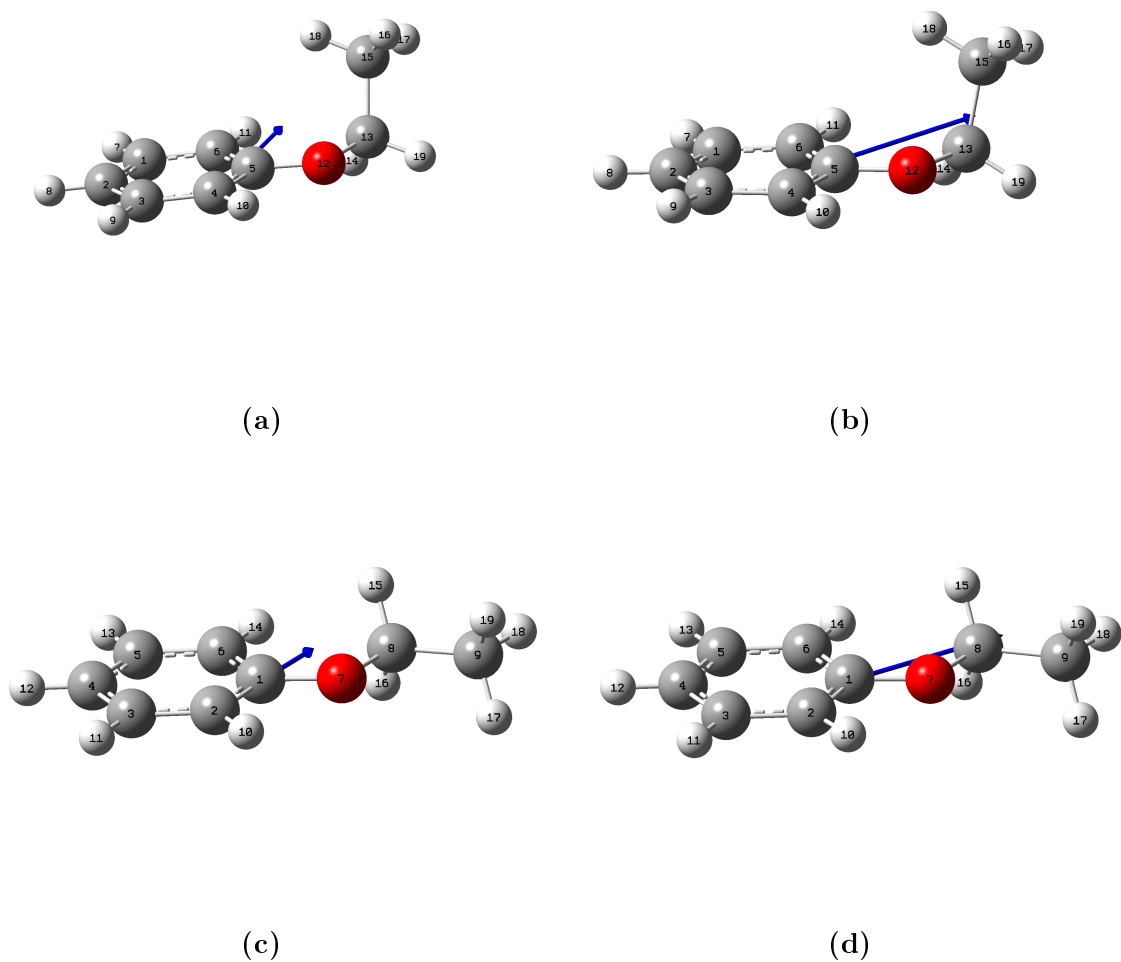


Abb. 6.51.: Berechnete Strukturen des *gauche*-Phenetols und des *trans*-Phenetols im Grund- (a) und (c) und ersten angeregten Zustand (b) und (d). Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT.

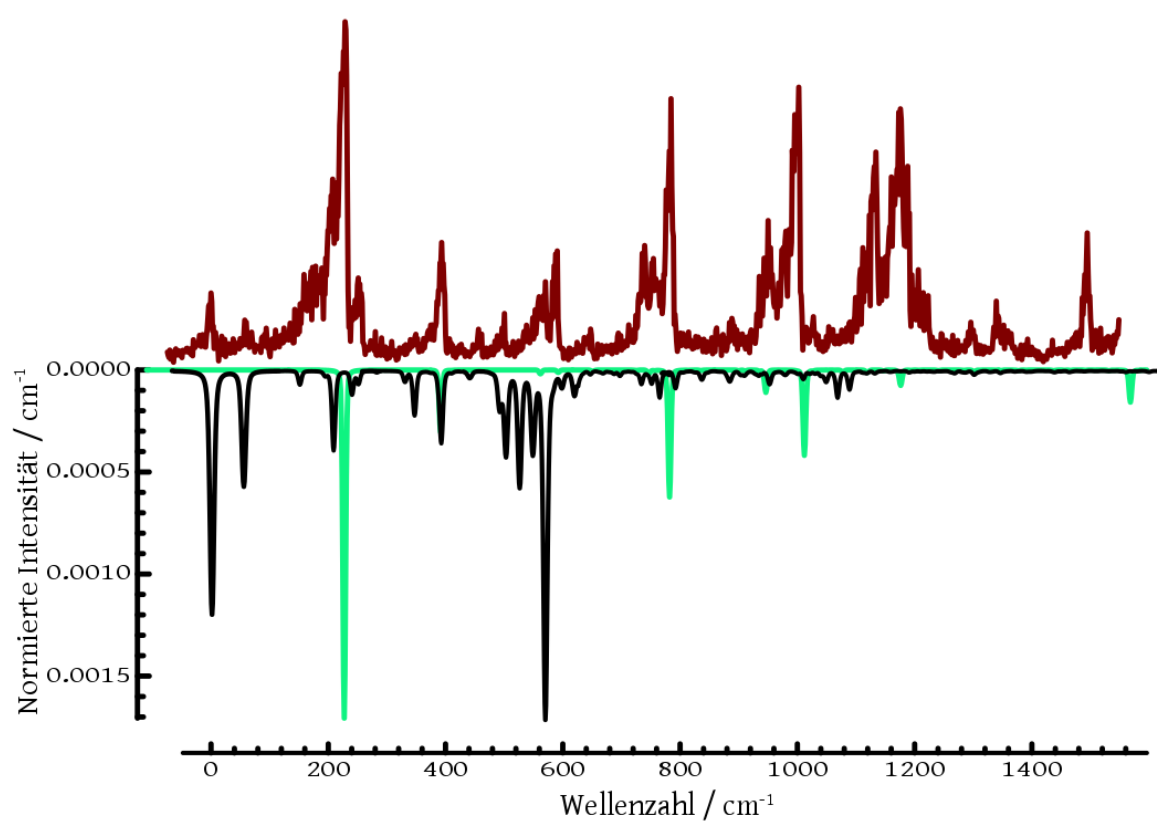


Abb. 6.52.: Simulation der Spektren von Phenetol (Abbildung 6.51) unten, schwarz *gauche*, grün *trans*, mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot) bei Simulationstemperaturen von 100 K und 1 K und Signalbreiten von je 5 cm^{-1} .

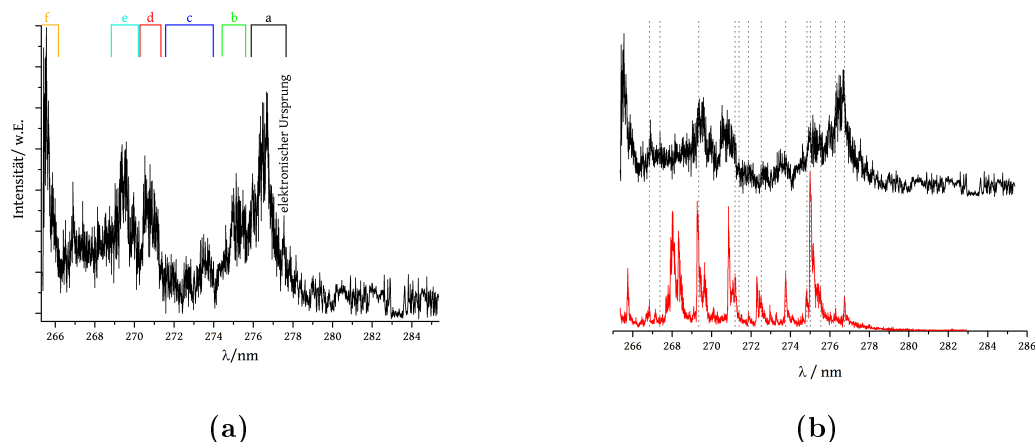


Abb. 6.53.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+Phenetol-Clusters im Wellenlängenbereich von 265 nm – 285 nm. (b) Vergleich des Phenetolmonomer-Spektrums (rot) mit dem Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrum (schwarz). Übereinstimmende Signale in beiden Spektren sind durch senkrechte, graue Striche gekennzeichnet.

(17 Normalmoden, grün, 1 K und einer Signalbreite von 6 cm^{-1}) im Vergleich zum gemessenen Spektrum zu sehen. Ein Großteil der Signale konnte dadurch zugeordnet werden. Signale, die nicht im simulierten Spektrum auftauchen, gehören zu höheren Moden oder Obertönen und wurden in der Simulation nicht berücksichtigt. Die Zuordnung der Normalmoden ist in Tabelle K.1 und Abbildungen K.1 bis K.7 zu sehen. Die simulierten Spektren sind in den Intensitäten untereinander nur bedingt vergleichbar, weil ihnen unterschiedliche Simulationstemperaturen zugrunde liegen.

6.3.1.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+Phenetol-Cluster

In Abbildung 6.53a ist das ReMPI-Spektrum des Anisol+Phenetol-Clusters zu sehen. Es zeigt eine deutlich andere Struktur als das Monomer. Der elektronische Ursprung liegt bei 277,5 nm (36030 cm^{-1}) und ist zum Monomer 0,7 nm rotverschoben.

Das Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrum hat einen deutlich erhöhten Untergrund im Vergleich zum Monomer-Spektrum. Es spaltet sich in fünf Hauptsignalgruppen und eine Signalgruppe mit niedrigeren Intensitäten auf (siehe Abbildung 6.53a, a-b (a: 277,5 nm – 276,2 nm, b: 275,6 nm – 274,8 nm), d-f (d: 271,2 nm – 270,3 nm, e: 270,3 nm

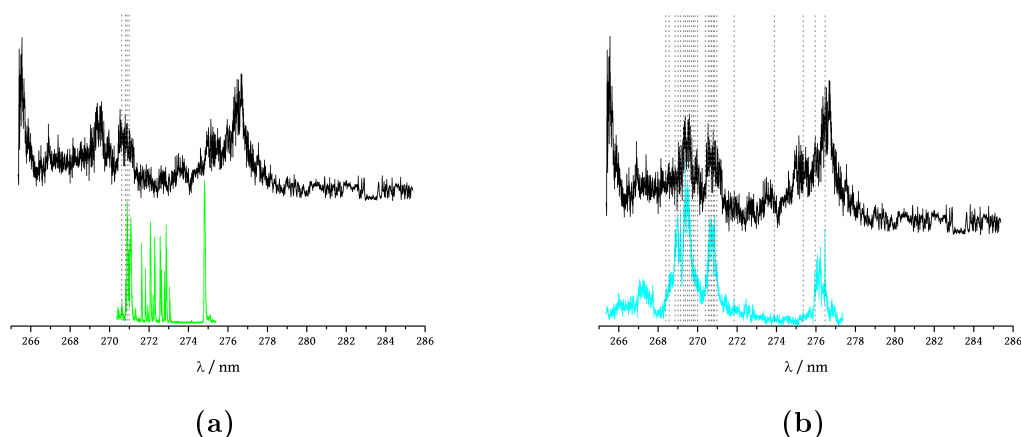


Abb. 6.54.: (a) Vergleich des Anisolmonomer-Spektrums (grün) mit dem Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrum (schwarz). (b) Vergleich des Anisoldimer-Spektrums (cyan) mit dem Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrum (schwarz). Übereinstimmende Signale in beiden Spektren sind durch senkrechte, graue Linien gekennzeichnet.

– 269,1 nm, f: ab 266,1 nm) und c (274,1 nm – 271,3 nm). Die intensivsten Signale liegen in der Signalgruppe f. Weder der Abstand noch die Form der einzelnen Signalgruppen sind gleichmäßig, so dass ihr Ursprung keine Progression von Schwingungen ist. Der elektronische Ursprung ist schmal neben der ansteigenden Flanke der Signalgruppe a zu sehen. Er ist intensiver als die ihn zu höheren Wellenlängen flankierenden Ausschläge des Detektors. Außerdem ist er zur Signalgruppe a deutlich abgetrennt. Das Spektrum des Anisol+Phenetol-Clusters zeigt eine andere elektronische Struktur als das Phenetol-Monomer. Es treten allerdings einige übereinstimmende Signale auf (siehe Abbildung 6.53b). Die Intensitätsverteilung der beiden Spektren ist ab Signalgruppe b ähnlich. Obwohl nicht alle Signale des Monomers im Cluster-Spektrum auftreten, ist es wahrscheinlich, dass ein Isomer gebildet wird, in dem die Hauptstruktur des Phenetols beibehalten wird. Dabei scheint es unerheblich zu sein, ob das Phenetol in der *gauche* oder in der *trans*-Struktur vorliegt. Die übereinstimmenden Signale in Abbildung 6.53b gehören zu beiden Isomeren (vergleiche Abbildung 6.52).

Beim Vergleich mit dem Anisol-Monomer-Spektrum treten in Signalgruppe d einige Übereinstimmungen auf (Abbildung 6.54a). Diese Anisol-Schwingungen sind fast die

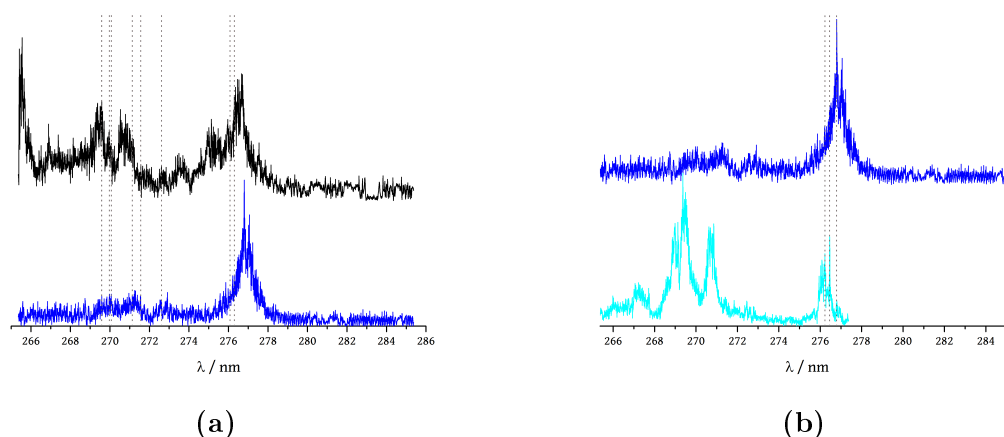


Abb. 6.55.: (a) Vergleich des Phenetoldimer-Spektrums (blau) mit dem Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrum (schwarz). (b) Vergleich des Phenetoldimer-Spektrums (blau) mit dem Anisoldimer-Spektrum (cyan). übereinstimmende Signale in beiden Spektren sind durch senkrechte, graue Linien gekennzeichnet.

gleichen wie beim Anisol+Toluol-Cluster.

Wird das Anisoldimer-Spektrum mit dem Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrum verglichen (Abbildung 6.54b), treten mehr Übereinstimmungen auf als im Vergleich mit den Monomeren. Der elektronische Ursprung des Anisol+Phenetol-Clusters ist um 1,1 nm im Vergleich zum Anisoldimer rotverschoben. Der Verlauf der Signale in den Spektren ist sehr ähnlich. Mit einer Rotverschiebung des Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrums um 0,3 nm können die Signale in den Bereichen a, d und e zur Deckung mit dem Anisoldimer-Spektrum gebracht werden. Die zugrunde liegenden Strukturen sollten sich deshalb stark ähneln. Die Rotverschiebung des Cluster-Spektrums lässt sich durch die etwas andere elektronische Struktur des Phenetols im Vergleich zum Anisol erklären. Die Signale in den Bereichen b, c und f dagegen können nicht mit der Struktur des Anisoldimers erklärt werden.

Beim Vergleich mit dem Phenetoldimer (Abbildung 6.55a) sind auf Grund der wenigen Signale im Phenetoldimer-Spektrum die Übereinstimmungen gering. Das Phenetoldimer-Spektrum ist im Vergleich mit dem Anisol+Phenetol-Cluster-Spektrum um 0,4 nm rotverschoben. Wird das Spektrum um diesen Betrag verschoben

sind alle Signale des Cluster-Spektrums außer der Gruppen b und f mit unterschiedlicher Intensität in Deckung zu bringen. Der wahrscheinliche elektronische Ursprung im Phenetoldimer dagegen liegt bezüglich des elektronischen Ursprungs des Clusters nur um 0,1 nm rotverschoben bei 277,6 nm. Die energetisch niedrigste Struktur des Phenetoldimers ist etwas stärker stabilisiert als die des Clusters. Die gebildeten Strukturen im Dimer und im Cluster sind sich allerdings sehr ähnlich. Weil in keinem der beiden Dimer-Spektren die Signalgruppe f auftaucht, muss die Struktur, die die Signalgruppe hervorruft, eine andere Geometrie haben als die Strukturen, die die anderen Signale erzeugen.

Die beiden Dimerspektren sind im direkten Vergleich in Abbildung 6.55b zu sehen. Unabhängig von den Intensitätsunterschieden in den Spektren tauchen so gut wie alle Signale um 0,7 nm verschoben auf. Die Spektren der beiden Dimere sind in Anzahl und Abstand der Signale so ähnlich, dass sich die elektronischen Unterschiede zwischen dem Anisol und dem Phenetol fast nur in der Verschiebung des Spektrums auswirken. Das bedeutet, dass das Phenetol eine dem Anisol sehr ähnliche elektronische Umgebung erzeugt und die daraus resultierende geometrische Struktur nahezu identisch ist. Die Unterschiede in den Cluster- und den Dimer-Spektren können daher nicht mit den unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Cluster-Partner erklärt werden. Stattdessen scheint sich im Cluster mindestens eine weitere Struktur zu stabilisieren, die in den Dimeren nicht stabilisiert werden kann.

Auf Grund der vielen Freiheitsgrade waren die Berechnungen der möglichen Strukturen des Anisol+Phenetol-Clusters deutlich Rechenzeit-intensiver als diejenigen der unpolaren Cluster-Partner. Ein Strukturvorschlag ist in Abbildung 6.56 gezeigt. Die durch Berechnungen ermittelte Struktur wird über die gleichen Wechselwirkungen wie das Anisoldimer stabilisiert, allerdings ist die Anordnung des Anisols bezüglich des Phenetols anders als die im Anisoldimer (vgl. Abbildung 6.5). Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand ($-732,63$ Ha) und dem angeregten Zustand ($-732,47$ Ha) beträgt 0,16 Ha (4 eV). Das Dipolmoment ändert sich durch die Anregung in der Stärke (von 2,8 D auf 4,6 D) und in der Richtung. Durch die Anregung nähert sich das Anisol dem Phenetol deutlich an: Der Abstand der Methylethergruppe zum Phenetolring verringert sich von 4,7 Å auf 3,4 Å. Der Anisolring liegt im angeregten Zustand nur halb so weit von dem Sauerstoff der Ethylethergruppe entfernt wie im Grundzustand (3,72 Å

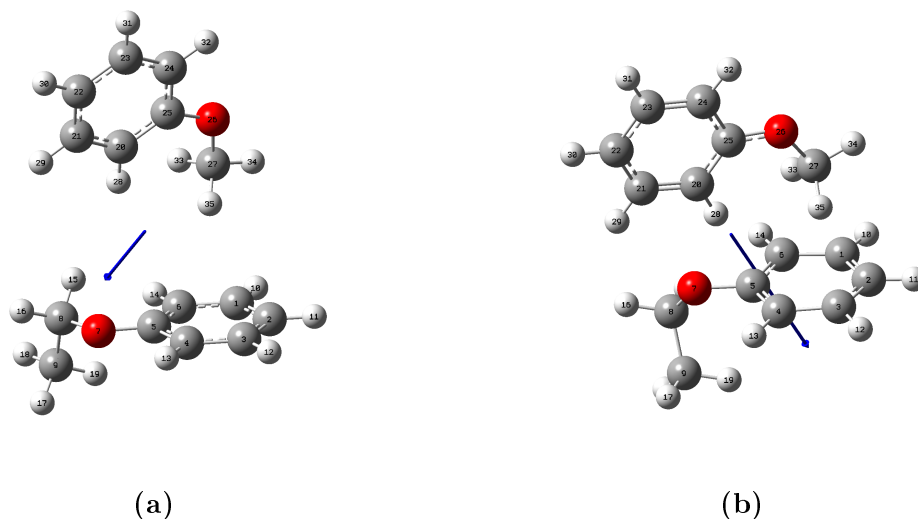


Abb. 6.56.: (a) Berechnete Strukturen des *gauche*-Isomers des Anisol+Phenetol-Clusters im Grund- und (b) ersten angeregten Zustands. Die Rechnungen wurden mittels B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt Richtung und Stärke des Dipolmomentes an.

statt 6,63 Å). Die Ringe beider Cluster-Partner bleiben während der Anregung planar. Beim Phenetol wird die Ethergruppe im angeregten Zustand weiter abgeknickt. Der Winkel ändert sich von 18° auf 45°. Auch die Bindung zwischen der Ethylethergruppe und dem Ring vergrößert sich von 1,36 Å auf 1,40 Å. Vorrangig läuft die Stabilisierung des angeregten Zustandes durch die Wechselwirkung des C₂₀ mit dem C₅, wobei ersteres die stärkste positive Ladung und letzteres die stärkste negative Ladung im Molekül trägt. Die Ethylethergruppe trägt nicht zur Stabilisierung der Struktur bei, während die Methylethergruppe zusätzliche leichte Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Ring des Phenetols eingeht.

Wird das zugehörige Spektrum der Struktur aus Abbildung 6.56 simuliert, ergibt sich das Spektrum in Abbildung 6.57. Bei der Simulation wurden die ersten sechs und die Normalmoden 20 und 30-32 einbezogen. Dabei wurde eine Signalbreite von 5 cm⁻¹ angenommen und eine Simulationstemperatur von 1 K. Die Zuordnung der Schwingungen zu den Signalen ist in Tabelle L.1 zu finden und die Schwingungsbilder in den Abbildungen L.1 und L.2 gezeigt. Die zugrundeliegende Struktur ist unter den gegebenen Bedingungen die energetisch günstigste, der elektronische Ursprung konnte in

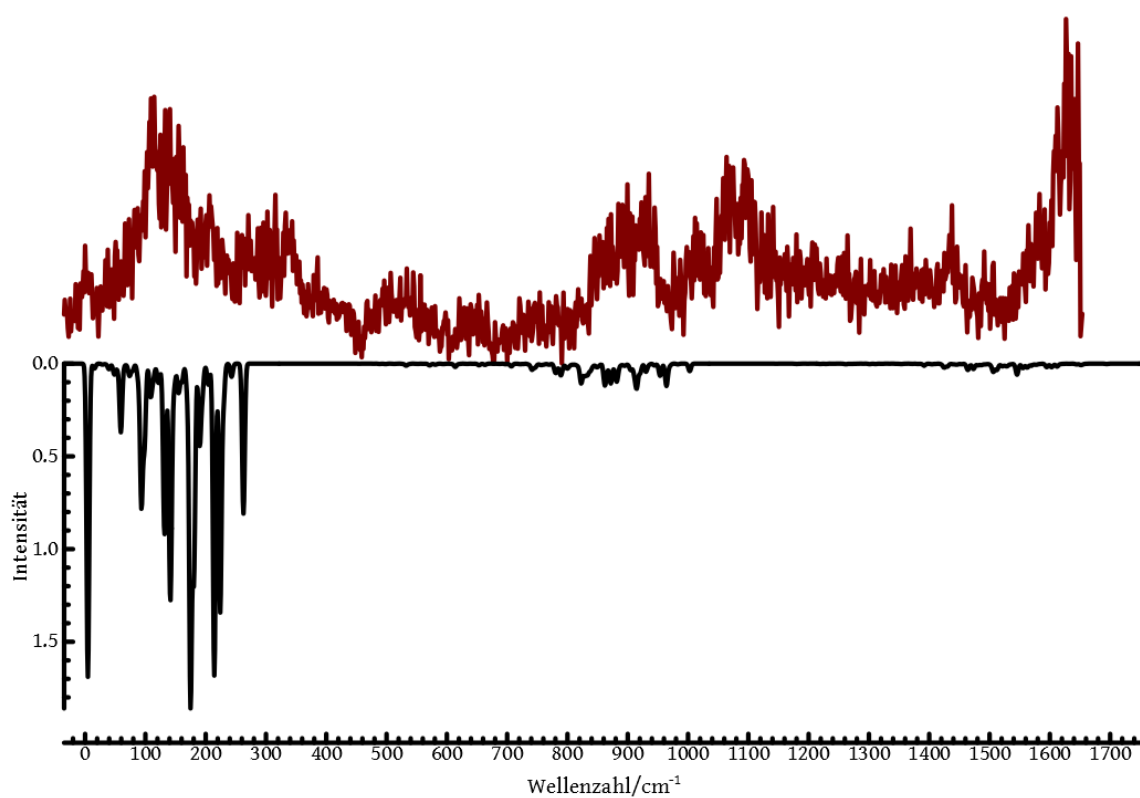


Abb. 6.57.: Simulation des Spektrums vom Anisol+Phenol-Cluster (Abbildung 6.56) unten, schwarz, mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot) bei Simulationstemperaturen von 1 K und einer Signalbreite von 5 cm^{-1} .

der Simulation gefunden werden.

Die erste Normalmode taucht in allen zugeordneten Signalen auf. Sie ist eine β_2 -Mode (siehe Abbildung L.1a). Dabei rotiert das Anisol um C_{23} und die Bindung zwischen C_{20} und C_{25} . Das Phenetol rotiert in die entgegengesetzte Richtung um C_5 .

Die zweite Normalmode ist eine ρ_1 -Schwingung (Abbildung L.1b). Dabei rotiert das Phenetol um seinen Ringmittelpunkt, während das Anisol um C_{25} und die Bindung zwischen C_{21} und C_{22} rotiert.

In Abbildung L.1c ist die dritte Normalmode gezeigt. Sie ist eine τ -Schwingung, bei der der Ring des Phenetols vom Anisol weg, während die Ethergruppe auf es zu schwingt. Das Anisol rotiert um eine Achse zwischen C_{25} und C_{22} .

Bei der vierten Normalmode (Abbildung L.1d) rotiert das Anisol um C_{25} , während das Phenetol eine Kipp-Schwingung auf das Anisol zu vollführt. Insgesamt bilden sie eine σ -Schwingung aus.

Die fünfte Normalschwingung ist auch eine σ -Schwingung (Abbildung L.2a). Das Anisol bewegt sich in abgeschwächter Weise wie in der vierten Normalmode, während beim Phenetol die Ethergruppe auf das Anisol zu schwingt. Der Ring verhält sich fast wie in der vierten Normalmode.

Ab der sechsten Normalmode sind alle simulierten Moden nahezu reine Phenetol-Schwingungen. Die sechste Normalmode ist die Beugungsschwingung des C_2H_5 des Phenetols (Abbildung L.2b). Die 30. Normalmode ist die 16a-Schwingung des Phenetols (Abbildung L.2c) und die 32. Normalmode eine reine 6b-Schwingung des Phenetols (Abbildung L.2d).

Die Vielzahl an reinen Phenetol-Moden erklärt die vielen übereinstimmenden Signale des Cluster-Spektrums mit dem Phenetol-Monomer obwohl eine große Strukturänderung durch das Clustern stattfindet.

6.3.1.3. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens von Phenetol

Das Spektrum des Anisol+Phenetol-Clusters ähnelt sowohl dem Spektrum des Anisols als auch dem des Phenetoldimers. Der elektronische Ursprung des Clusters liegt dabei zwischen den beiden Dimeren, allerdings näher zum Phenetoldimer hin verschoben. Die Bindung in der stabilsten Geometrie des Clusters ähnelt mehr dem Phenetoldimer. Trotz der Ähnlichkeiten im Spektrum können einige Signale im Cluster-Spektrum nicht

mit den beiden Dimeren erklärt werden. Das heißt, dass der Cluster mindestens eine weitere Struktur ausbildet, die diese Signale erzeugt.

Die Geometrieänderung durch die Anregung bei der berechneten Anisol+Phenetol-Cluster-Struktur ist deutlich kleiner als bei den bisher betrachteten Strukturen. Die energetisch niedrigste Struktur zeigt allerdings wie beim Anisoldimer eine CH/ π -Bindung, die im angeregten Zustand durch die Ausbildung einer zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird.

Die Ähnlichkeiten in den Spektren der Dimere und des Clusters zeigen deutlich, dass das Phenetol eine sehr ähnliche Umgebung wie das Anisol ausbildet. Hier beeinflusst die längere Alkylkette am Ether die Umgebung nicht, was mit der berechneten Struktur übereinstimmt. Dabei wird die längere Kette von der möglichen Wechselwirkung zum anderen Ring weggedreht. Die Wechselwirkungen im Cluster finden deshalb nicht mit dem Substituenten sondern mit dem Ring statt. Die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung ist stärker ausgeprägt als beim Anisoldimer, allerdings sind dies die Auswirkungen der längeren Alkylkette an der Ethergruppe und dem damit verbundenen stärkeren mesomeren Effekt.

6.3.2. Die Kresole als Cluster-Partner

Alle drei Kresole kommen in der Natur in unterschiedlichen Verbindungen vor. Das *p*-Kresol zum Beispiel ist die chromophore Gruppe der Aminosäure Tyrosin. Industriell werden sie unter anderem in Desinfektionsmitteln oder als pharmazeutischer Hilfsstoff eingesetzt. Da die Kresole als Metabolite in Säugetieren auftauchen, ist es wichtig ihre Möglichkeiten zu nicht-kovalenten Wechselwirkungen zu untersuchen. [135] Durch die Möglichkeit die Hydroxygruppe in *cis*- oder *trans*-Konfiguration zur Methylgruppe anzuordnen [136–138], erhöhen sich die Freiheitsgrade, was die ReMPI-Spektren durch eine hohe Anzahl an Signalen unübersichtlicher macht.

6.3.2.1. Untersuchung des isolierten Chromophors *o*-Kresol

Das Massenspektrum von *o*-Kresol ist in Abbildung A.7a zu sehen. Abbildung 6.58 zeigt das ReMPI-Spektrum, das über das Massesignal von m/z 108 aufgenommen wurde. Beschriftet sind die elektronischen Ursprünge des *trans*- und des *cis*-Rotamers

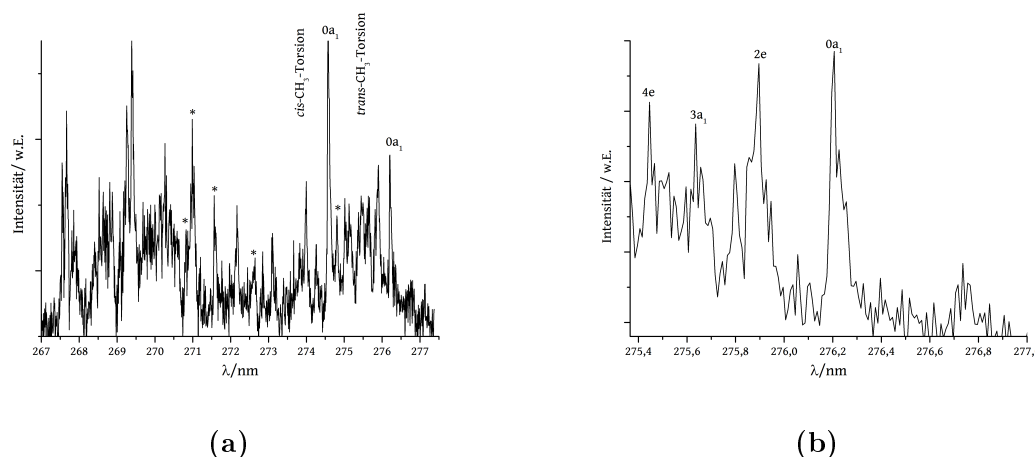


Abb. 6.58.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von *o*-Kresol im Wellenlängenbereich von 278 nm – 266 nm, Signale mit *-Markierung sind Anisol-Signale. Die Zuordnung der Signale fand nach [138] und [137] statt. (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs des *trans*-*o*-Kresols.

(Abbildung 6.58a). Der elektronische Ursprung des *trans*-Rotamers ($36\,204\text{ cm}^{-1}$, 276,2 nm) ist gegenüber dem des *cis*-Rotamers ($36\,418\text{ cm}^{-1}$, 274,6 nm) um 214 cm^{-1} rotverschoben. Die Signale konnten mittels [138], [137] zugeordnet werden. In den Tabellen M.1 und M.2 sind die einzelnen Signale den Rotationen zugeordnet. Signale mit * können in Abbildung 6.58a nicht zweifelsfrei dem *o*-Kresol zugeordnet werden, da das zum Kresol isobare Anisol in der Apparatur enthalten ist. In Abbildung 6.58b ist eine genauere Messung des elektronischen Ursprungs des *trans*-Rotamers gezeigt.

In Abbildung 6.59 sind die berechneten Strukturen des *o*-Kresols im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand zu sehen. Das Kresol ändert während der Anregung seine Struktur. Die Methylgruppe wird aus der Planarität gedrückt, was durch das H_8 durch eine gegenläufige Auslenkung ausgeglichen wird. Der Winkel zur Methylgruppe ändert sich entsprechend um 3° auf 123° . Das Dipolmoment wird von 1,8 D auf 1,5 D reduziert und etwas Richtung C_3 gedreht. Das C_3 ist im angeregten Zustand das Atom, das die stärkste negative Ladung auf sich konzentriert, während das C_4 die positive Ladung trägt. Im Grundzustand ist die Ladungsverteilung ausgeglichener. Die Hydroxy- und die Methylgruppe werden während der Anregung etwas enger an den aromatischen Ring gebunden, dafür sind die Bindungen im Ring etwas verlängert.

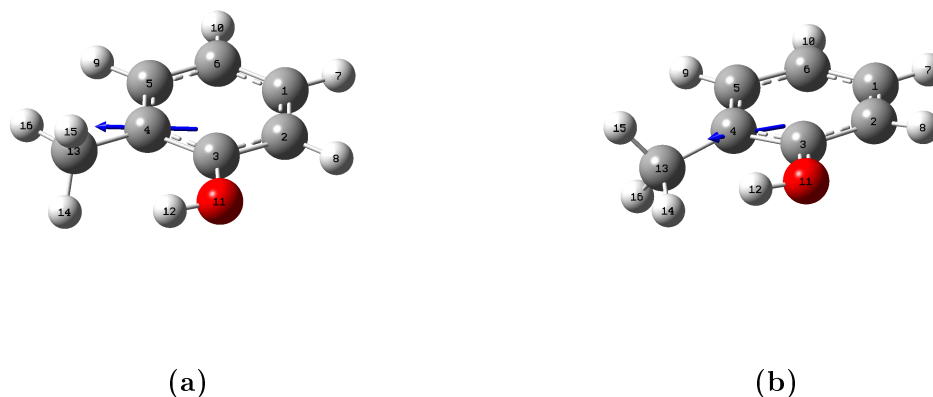


Abb. 6.59.: Berechnete Strukturen des *o*-Kresols im (a) Grundzustand und (b) im ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt Richtung und Stärke des Dipolmoments an.

Der Winkel der Hydroxygruppe ändert sich nicht durch die Anregung. Basierend auf den in Abbildung 6.59 berechneten Strukturen wurde das ReMPI-Spektrum simuliert. Es ist in Abbildung M.1 zu sehen. Die zugeordneten Signale sind in Tabellen M.1 und M.2 aufgeführt.

6.3.2.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+*o*-Kresol-Cluster

Das Spektrum des Anisol-*o*-Kresol-Clusters hat ein schlechtes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis (Abbildung 6.60a). Dies liegt daran, dass der Cluster sehr viel mehr Freiheitsgrade hat als die bisher betrachteten. Des Weiteren hat sich der Cluster nicht mit schlechter Ausbeute gebildet (siehe Abbildung A.7b), weshalb das Spektrum mit einer Schrittweite von 0,1 nm/step gemessen wurde. Das ReMPI-Spektrum kann in vier Hauptsignalgruppen (a: 278,8 nm – 277,2 nm, b: 276,7 nm – 273,9 nm, c: 273,8 nm – 271,3 nm, d: 271,3 nm – 269,9 nm) aufgeteilt werden. In Gruppe a, die die intensivsten Signale zeigt, wird der elektronische Ursprung angenommen. Er liegt bei $35\,868\text{ cm}^{-1}$ (278,8 nm), 4,2 nm rotverschoben zum Kresol-Monomer-Ursprung.

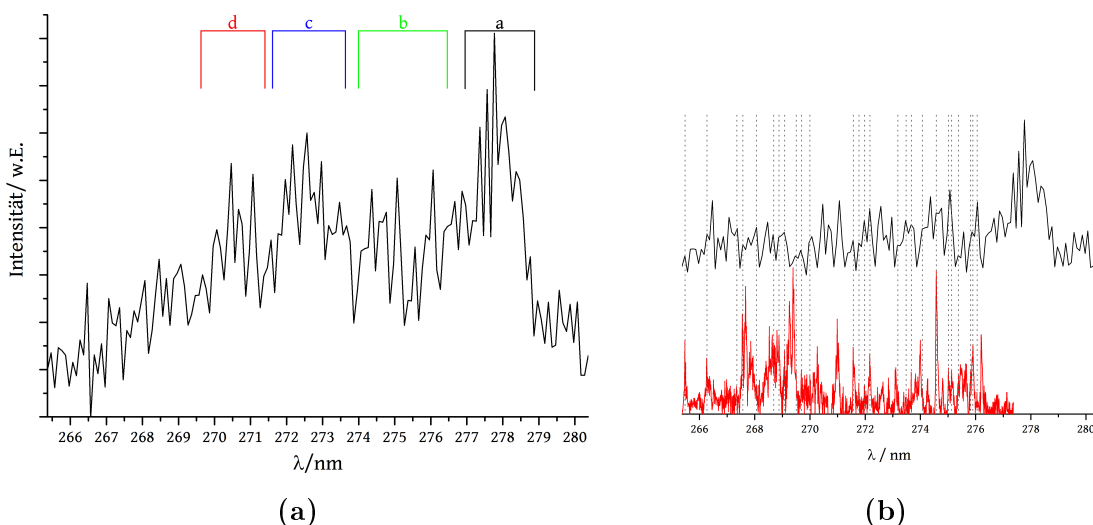


Abb. 6.60.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Anisol+*o*-Kresol-Cluster im Wellenlängenbereich von 281 nm – 265 nm. (b) Vergleich des Spektrums des *o*-Kresol-Clusters (schwarz) mit dem des *o*-Kresols (rot). Übereinstimmende Signale in beiden Spektren sind durch senkrechte, graue Linien gekennzeichnet.

Wird das Spektrum des Clusters mit dem des *o*-Kresol-Monomers verglichen, fällt ein recht großer Beitrag der *o*-Kresol-Rotamere im Cluster auf (graue Linien in Abbildung 6.60b). Mit dem Monomerspektrum ergeben sich deutlich mehr Übereinstimmungen als beim Phenetol-Cluster und den unpolaren Cluster-Partnern. Vor allem die CH₃-Torsionen des *cis*-Rotamers finden sich im Cluster-Spektrum wieder, die des *trans*-Rotamers nur zum Teil, wie in [31] beschrieben. Die Intensitäten der Banden sind allerdings im Clusterspektrum deutlich geringer als in dem des Monomers. Die *trans*-Form des Kresols kann freier schwingen als die *cis*-Form. Dies kann entweder daran liegen, dass die *trans*-Form nicht so stark gebildet wird, weil sie energetisch oder sterisch nicht favorisiert ist oder die *trans*-Form wirkt an der Bindung des Clusters mit.

Beim Vergleich mit dem Anisol-Monomer-Spektrum fällt auf, dass drei Signale im unteren Energiebereich (Gruppe d) übereinstimmen (Abbildung 6.61a).

Bei direktem Vergleich des Clusters mit dem Anisoldimer (das wegen der gleichen Massen nicht in der gleichen Messung aufgenommen wurde, Abbildung 6.61b) sind im Bereich von Gruppe c und d einige übereinstimmende Signale mit dem Cluster-Spektrum

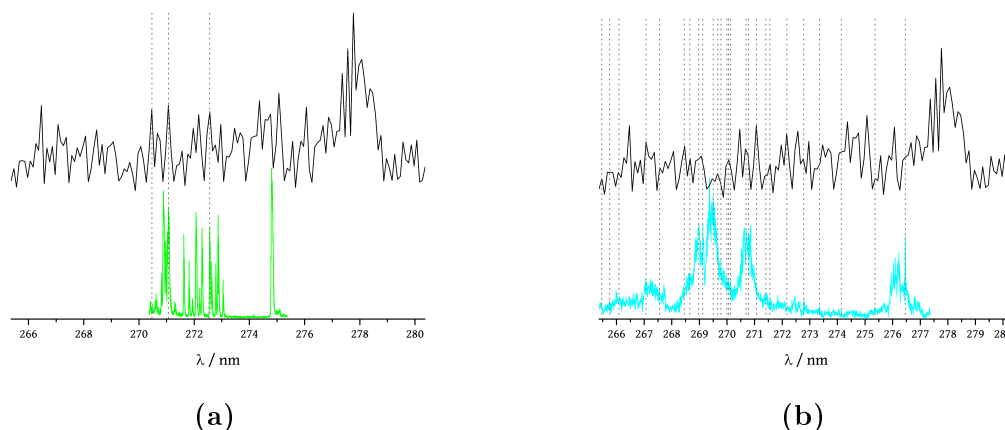


Abb. 6.61.: (a) Vergleich des Spektrums des Anisol+*o*-Kresol-Clusters mit dem des Anisol-Monomers (grün). (b) Vergleich des Spektrums des *o*-Kresol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisoldimers (cyan). Die grauen Linien zeigen übereinstimmende Signale.

zu finden. Die ausgebildeten Strukturen unterscheiden sich vom Anisoldimer. Anders als beim Phenetol-Cluster können die Spektren nicht durch Verschiebung übereinander gelegt werden.

Auf Grund der Massengleichheit des Anisoldimers mit dem Kresoldimer konnte kein Spektrum des Kresoldimers aufgenommen werden. Die Zuordnung der entstandenen Signale zu einer der beiden Spezies wäre nicht eindeutig möglich. Ein Vergleich mit den elektronischen Strukturen des Kresoldimers ist damit nicht möglich.

Alle Ergebnisse des Anisol+*o*-Kresol-Clusters sind vorläufig zu sehen, da die Rechnungen der vorgegebenen Strukturen zu keiner Konvergenz führten.

6.3.2.3. Untersuchung des isolierten Chromophors *m*-Kresol

In Abbildung A.8a ist das Massenspektrum des *m*-Kresols zu sehen. Abbildung 6.62a zeigt das über das Massesignal m/z 108 aufgenommene ReMPI-Spektrum. Der elektronische Ursprung liegt in Übereinstimmung mit [138] und [137] bei $35\,983\text{ cm}^{-1}$ (277,9 nm). Beschriftet sind die beiden elektronischen Ursprünge und einige Rotations-signale. Im Gegensatz zum *o*-Kresol ist das *cis*-Isomer beim *m*-Kresol das energetisch bevorzugte. Das *trans*-Isomer ist gegenüber dem *cis* um 1173 cm^{-1} blauverschoben, so

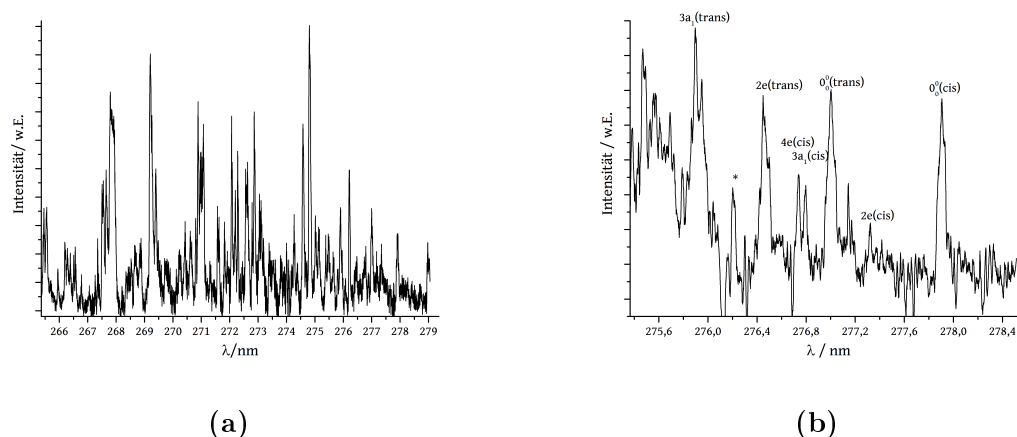


Abb. 6.62.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum *m*-Kresol im Wellenlängenbereich von 279 nm – 265 nm, Signale mit *-Markierung sind Anisol-Signale. Die Zuordnung der Signale fand nach [138] und [137] statt. (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs des *cis-m*-Kresols, das Spektrum ist mittels *Savitzky-Golany* geglättet.

dass der zweite elektronische Ursprung bei $36\,100\text{ cm}^{-1}$ (277,0 nm) liegt. Die Signale konnten mittels [138], [137] und eigenen Rechnungen zugeordnet werden. In Tabelle O.1 sind die einzelnen Signale für das *cis*-Isomer den Rotationen und Schwingungen zugeordnet. Das Spektrum des elektronischen Ursprungs in Abbildung 6.62b ist wegen des schlechten Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses über fünf Punkte mittels eines *Savitzky-Golany*-Filters 2. Ordnung geglättet.

In Abbildung 6.63 ist die quantenmechanisch berechnete Struktur des *m*-Kresols im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand zu sehen. Durch die Anregung erfährt das Kresol kaum Strukturänderung, es bleibt nahezu planar: Das H_{12} der Hydroxygruppe und das H_7 werden in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene herausgedrückt, ebenso das C_2 . Auch die Ladungsverteilung bleibt nahezu gleich, im angeregten Zustand ist sie etwas ausgeglichener, was sich im Dipolmoment bemerkbar macht. Dieses reduziert sich während der Anregung von 1,8 D auf 0,9 D. Die Bindung der Hydroxy- und der Methylgruppe ist im angeregten Zustand etwas kürzer, während der Ring etwas längere Bindungen hat. Der Winkel der Hydroxygruppe zum Ring wird wie beim *o*-Kresol um 2° vergrößert.

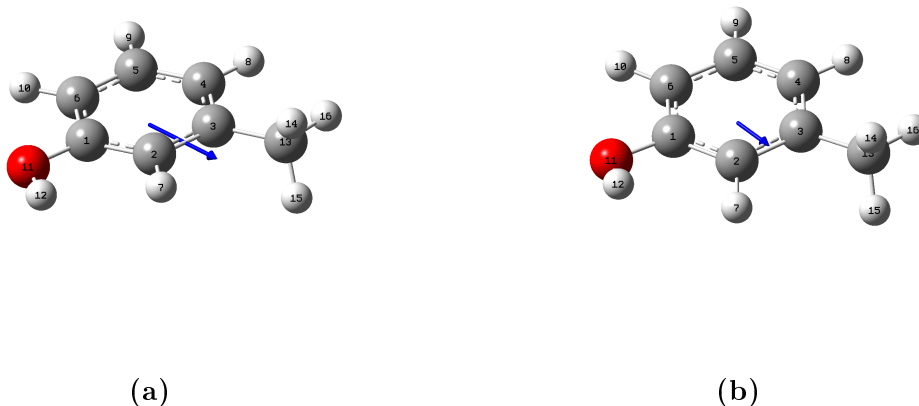


Abb. 6.63.: Berechnete Struktur des *m*-Kresols (a) im Grundzustand, (b) im ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mittels B3PW91/6-31++g(d,p)-Basissatz durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt die Richtung und Stärke des Dipolmoments an.

6.3.2.4. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+*m*-Kresol-Cluster

Abbildung 6.64a zeigt das ReMPI-Spektrum des Anisol+*m*-Kresol-Clusters. Obwohl sich das *m*-Kresol schlecht in die Apparatur überführen ließ (siehe Signal-zu-Untergrund-Verhältnis in Abbildung A.8a und vergleiche mit Abbildung A.7a), bildete sich der Anisol+*m*-Kresol-Cluster in ausreichender Menge für die Messung eines ReMPI-Spektrums (siehe Abbildung A.8b). Das gemessene Wellenlängenspektrum zeigt ein relativ gutes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis. Die Signale können in fünf Gruppen zusammengefasst werden (a: 277,0 nm – 275,6 nm, b: 273,5 nm – 271,8 nm, c: 270,9 nm – 270,2 nm, d: 269,9 nm – 268,3 nm, e: 267,8 nm – 266,3 nm).

Der elektronische Ursprung liegt bei $35\,632\text{ cm}^{-1}$ (280,7 nm) und ist damit um 351 cm^{-1} zum Monomer rotverschoben. Unter der Voraussetzung, dass die elektronischen Ursprünge des *cis*- und des *trans*-Isomers beim Clustern gleichmäßig verschoben werden, liegt der elektronische Ursprung des *trans*-Isomers bei $35\,765\text{ cm}^{-1}$ (279,6 nm).

Beim Vergleich des Cluster-Spektrums mit dem Kresol-Monomer-Spektrum (Abbildung 6.64b) fallen viele übereinstimmende Signale auf. In den Gruppen a, c, d und e

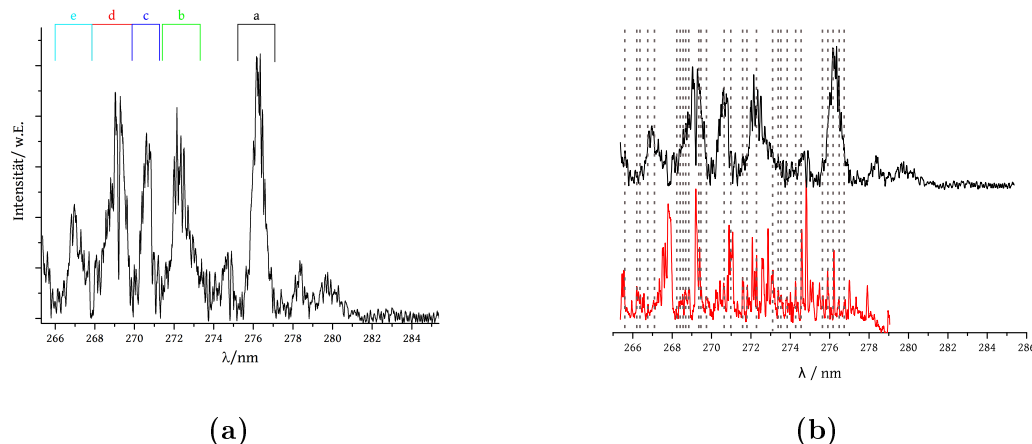


Abb. 6.64.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum vom Anisol+*m*-Kresol-Cluster im Wellenlängenbereich von 285 nm – 265 nm. (b) Vergleich des Spektrums des *m*-Kresol-Clusters (schwarz) mit dem des *m*-Kresols (rot). Die grauen Linien zeigen übereinstimmende Signale.

stimmen die intensivsten Signale im Cluster-Spektrum mit Signalen im Monomerspektrum überein. Am meisten Übereinstimmungen sind in Gruppe d zu erkennen. Dort stimmen auch die Intensitätsverhältnisse überein. Bei dieser Signalgruppe ist ein eindeutiger Einfluss des Monomers im Cluster zu sehen. Da der Anisol+Kresol-Cluster isobar zu dem Anisoldimer und dem Kresoldimer ist, kann diese Übereinstimmung auch aus dem Kresoldimer stammen.

Im Vergleich mit dem Anisolmonomer, Abbildung 6.65a, treten einige Übereinstimmungen in den Signalgruppen b und c auf. Beim Vergleich mit dem Anisoldimer dagegen ist ein Mischspektrum von dem Anisoldimer und dem Anisol+Kresol-Cluster zu sehen (Abbildung 6.65b). Die große Ähnlichkeit der beiden Spektren kann zusätzlich von einer ähnlichen Strukturausbildung des Clusters kommen. Die einzigen zweifelsfrei dem Cluster zuzuordnenden Signale sind die im Bereich von 281,3 nm – 277,5 nm.

Eine Möglichkeit der geometrischen Anordnung des *cis-m*-Kresol-Clusters ist in Abbildung 6.66 zu sehen. Der Cluster in diesem Strukturisomer unterliegt nur einer geringen Strukturänderung während der Anregung. Dies resultiert in einem nahezu gleichen Dipolmoment im Grundzustand (3,5 D) und angeregten Zustand (3,6 D) sowohl in Stärke

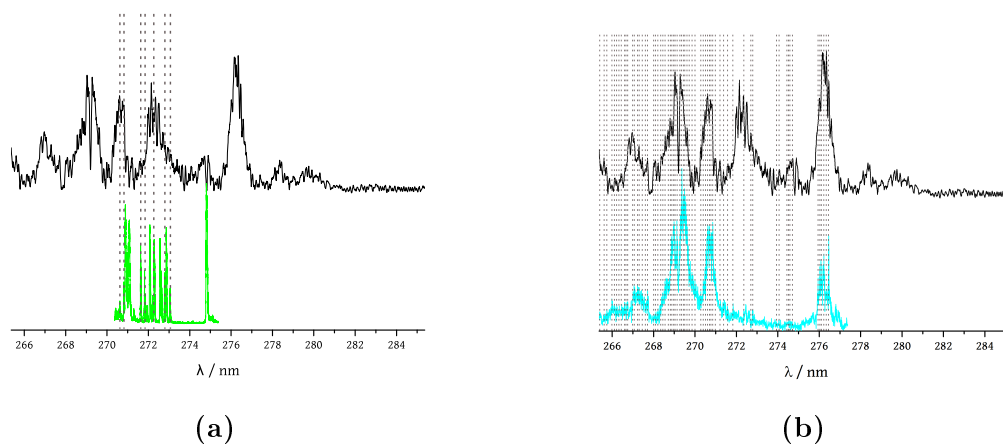


Abb. 6.65.: (a) Vergleich des Spektrums des Anisol+*m*-Kresol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisols (grün). (b) Vergleich des Spektrums des *m*-Kresol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisoldimers (blau). Die grauen Linien zeigen übereinstimmende Signale.

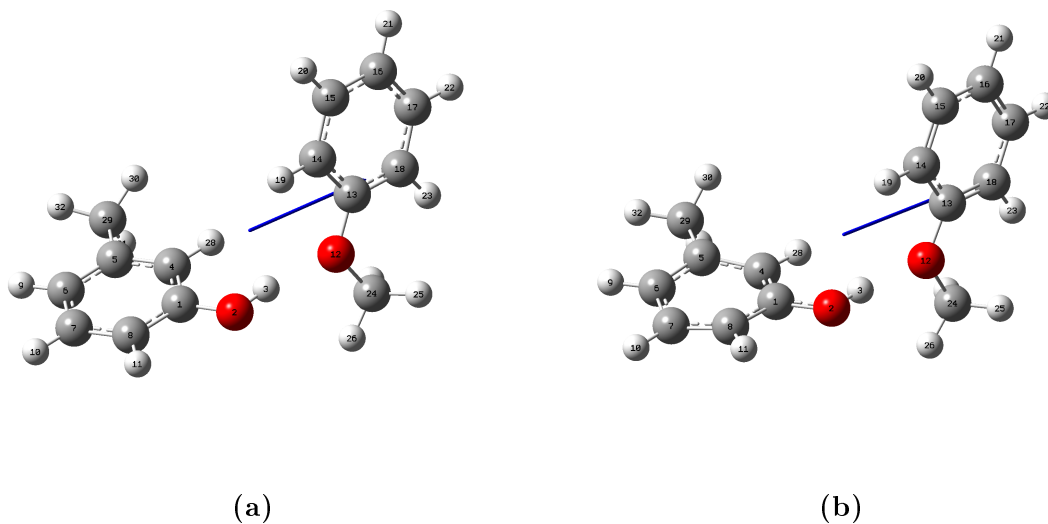


Abb. 6.66.: Berechnete Strukturen des Anisol+*m*-Kresol-Clusters (a) im Grund und (b) ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p) durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt Richtung und Stärke des Dipolmoments an.

als auch in der Richtung. Auch die Ladungsverteilung ändert sich kaum. Im Anisol ist sie identisch, während sie sich im Kresol etwas ändert. Das Wasserstoffatom H_3 , das die Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, wird etwas stärker geladen. Vorrangig liegt dies daran, dass der Cluster über eine O–H-Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird. Diese ist von der Anregung nicht betroffen. Die einzige Strukturänderung während der Anregung ist, dass das Kresol im angeregten Zustand nicht länger planar ist, sondern C_4 und C_7 aus der Ebene nach unten, C_5 und C_8 nach oben gedrückt werden. Der Abstand des H_3 zu O_{12} vergrößert sich bei der Anregung von 1,90 Å auf 1,92 Å. Um den gleichen Betrag verlängern sich die Bindungen im Kresol-Ring, wobei sich die Bindungen in und an der Hydroxygruppe durch die Anregung um 0,02 Å und 0,04 Å verringern. Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand (–693,35 Ha) und dem ersten angeregten Zustand (–689,03 Ha) beträgt –4,32 Ha (117 eV). Dies ist deutlich mehr als mit diesem Experiment erreicht werden kann. Die Struktur aus Abbildung 6.66 führt simuliert zu dem Spektrum in Abbildung 6.67.

Im Bereich bis zu 200 cm^{-1} sind sehr viele, eng aneinander liegende Signale zu sehen. Einige davon konnten einzelnen Schwingungen zugeordnet werden (siehe Tabelle P.1 und Abbildungen P.1 bis P.4). In der Simulation wurden die Normalmoden 1-3, 5-7, 11, 19, 21, 33, 36 und 38 einbezogen, bei einer Temperatur von 100 K und einer Signallbreite von 10 cm^{-1} .

Die energetisch niedrigste Normalmode ist eine β_2 -Schwingung (siehe Abbildung P.1a), wie beim Anisol+Toluol-Cluster auch. Dabei dreht sich das Kresol um C_1 , während die Drehachse des Anisols durch die Bindungen des C_{13} mit dem C_{18} und C_{15} mit C_{16} verläuft.

Die zweite Normalmode, die im simulierten Spektrum nur an einem Signal beteiligt ist (946 cm^{-1}), ist eine β_1 -Schwingung (Abbildung P.1b). Dabei wippt das Kresol um die Achse zwischen C_6 und der Bindung von C_1 und C_4 . Beim Anisol verläuft die Achse durch C_{13} , O_{12} und der Bindung zwischen C_{15} und C_{17} . Bei dieser Schwingung wird die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Molekülen geschwächt.

Die dritte Normalmode tritt einmal im Spektrum als Kombinationsschwingung mit der ersten Normalmode auf. Dabei verläuft die Drehachse im Kresol zwischen dem C_1 und der Bindung zwischen C_6 und C_7 (Abbildung P.1c). Das Anisol dreht sich um C_{18} . Bei dieser Schwingung wird die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden

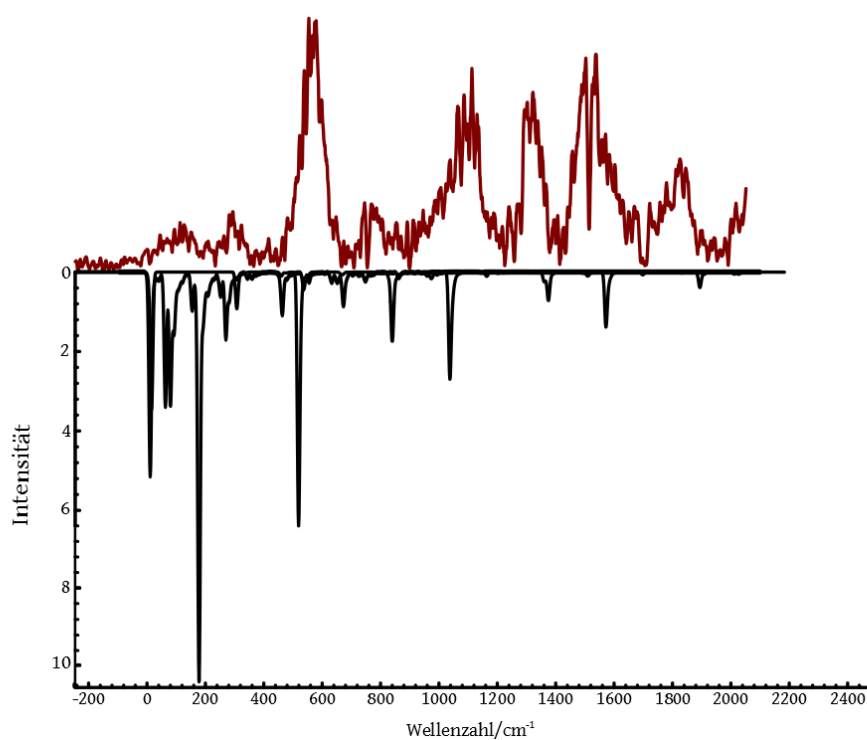


Abb. 6.67.: Vergleich des simulierten Spektrums (unten, schwarz) von Struktur I (Abbildung 6.66) mit dem experimentellen Spektrum (oben, rot). Die Simulation wurde unter Einbeziehung der Normalmoden 1-3, 5-7, 19, 21, 33, 36 und 38, bei einer angenommenen Temperatur von 100 K und eine Signalbreite von 10 cm^{-1} durchgeführt.

Molekülen geschwächt.

Die fünfte Normalmode ist eine ρ_1 -Schwingung. Dabei wird das Kresol als Dreh-Wipp-Schwingung um C_5 bewegt, während sich das Anisol um C_{18} dreht. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen O_{12} und H_3 wird wie bei den vorherigen Moden zwar geschwächt, allerdings wird O_2 von H_{19} stabilisiert. Gleichzeitig folgt H_3 der Bewegung des restlichen Moleküls nicht in der gleichen Stärke, was es in den Einflussbereich des C_{13} bringt. Die ursprüngliche Wasserstoffbrückenbindung wird dadurch während der Schwingung verlagert und durch eine weitere ergänzt (Abbildung P.1d). Das Auftreten im Spektrum sowohl als Grundschwingung als auch als Kombinationsschwingung mit anderen Normalmoden ist dadurch sinnvoll.

Die sechste Normalmode ist eine Kombination aus einer τ -Kresol-Methylgruppen-Schwingung und der 10b-Schwingung des Anisols. Es ist damit eine β_1 -Schwingung. Durch die Aufwärtsbewegung des O_{12} tritt es mit dem H_{28} in Wechselwirkung. Die eigentliche Schwächung der Struktur durch die Schwingung, wird dadurch kompensiert. Sie tritt sowohl als Grundton als auch als Kombinationsschwingung mit der ersten Normalmode auf.

Die siebte Normalmode ist eine vorrangige τ -Kresolschwingung (Abbildung P.2b). Der Rest des Clusters macht eine σ -Schwingung.

Die elfte Normalmode ist der umgekehrte Fall zur siebten Mode. Hier schwingt nur das Anisol. Die Methylgruppe macht eine τ -Schwingung.

Normalmode 15 ist eine reine Kresolschwingung. Dabei führt das Kresol eine 15 Schwingung aus (Abbildung P.2d).

Die 19. Normalmode ist eine 6a-Anisolschwingung. Dabei bewegt sich H_3 jeweils synchron zum O_{12} , so dass die Wasserstoffbrückenbindung nicht geschwächt wird (Abbildung P.3a). Normalmode 21 ist die gleiche Schwingung, 6a, des Kresols (Abbildung P.3b).

Mode 33 ist eine 13-Schwingung des Anisols (Abbildung P.3c). Sie taucht im Spektrum nur als Grundton und in Kombination mit einer reinen Kresolschwingung wie 15 und 21 auf.

Die 36. Normalmode ist eine 19a-Kresolschwingung (Abbildung P.3d). Sie tritt als Kombinationsschwingung mit der zweiten Normalmode auf. Dadurch wird die Wasserstoffbrückenbindung während der Schwingung nicht geschwächt, da H_3 und O_{12} parallel mitgeführt werden.

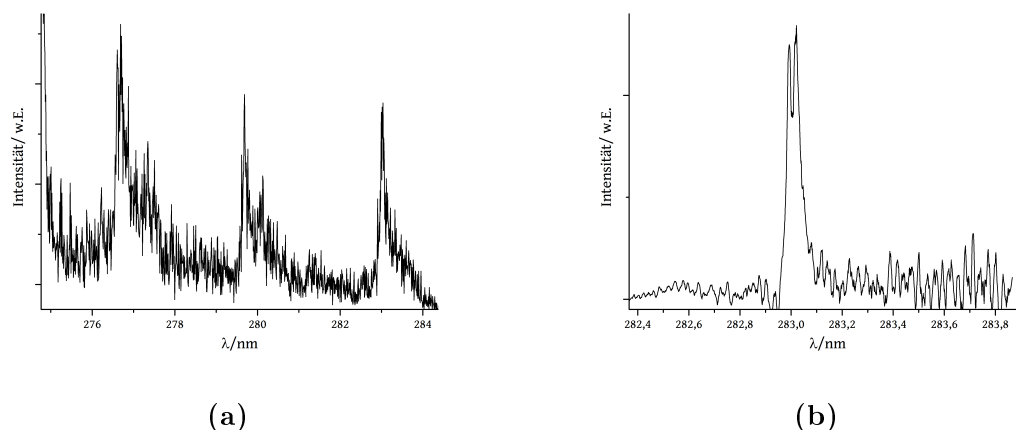


Abb. 6.68.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von *p*-Kresol im Wellenlängenbereich von 285 nm – 275 nm. (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs des *p*-Kresols.

Die letzte simulierte Normalmode ist die 38 (Abbildung P.4). Dies ist eine reine 1-Schwingung des Kresols. Sie tritt als Grundton und als Kombinationsschwingung auf.

Es ist anzunehmen, dass unter den gemessenen Signalen noch weitere, nicht zu diesem Strukturisomer gehörende, Signale liegen. Außerdem werden weitere Isomere stabilisiert, die zu den intensiven Signalen ab 600 cm^{-1} führen. Zusätzliche Berechnungen zu anderen als dem gezeigten Strukturisomer führten zu keiner Konvergenz.

6.3.2.5. Untersuchung des isolierten Chromophors *p*-Kresol

Die Messung des ReMPI-Spektrums des *p*-Kresol-Monomers konnte nicht im Bereich von 275 nm – 265 nm durchgeführt werden, weil die Intensitäten des Kresol-Signals sehr gering waren (siehe Abbildung A.9a). Die Anisol-Signale, die ab 274,7 nm auftreten, hätten den Detektor bei niedrigeren Wellenlängen überlastet. Durch die hohe Startwellenlänge ist sichergestellt, dass die aufgezeichneten Signale nur vom *p*-Kresol stammen. Das *p*-Kresol hat anders als die anderen beiden Kresole kein *cis*- und *trans*-Isomer. Dadurch sind im Spektrum deutlich weniger Signale zu sehen (Abbildung 6.68a). Der elektronische Ursprung liegt in Übereinstimmung mit [135] bei $35\,332\text{ cm}^{-1}$ (283,0 nm)

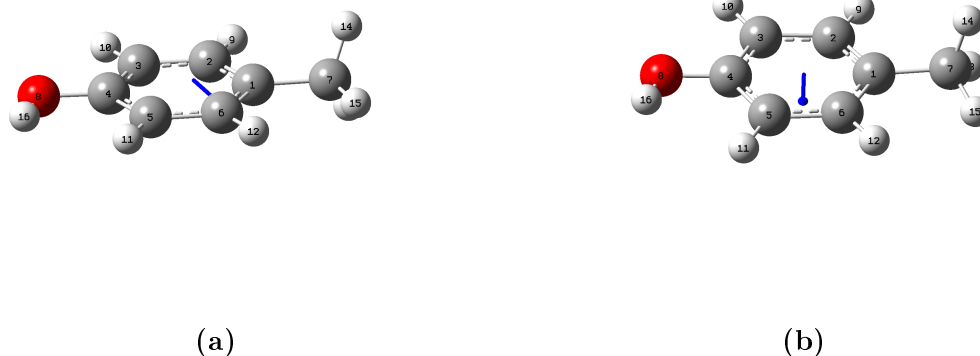


Abb. 6.69.: Berechnete Strukturen des *p*-Kresols (a) im Grund und (b) im ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p) durchgeführt, im angeregten Zustand mittels TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt Richtung und Stärke des Dipolmoments an.

und ist im Spektrum flankiert von Rotationsbanden (Abbildung 6.68b).

In Abbildung 6.69 ist die Struktur des *p*-Kresols im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand zu sehen. Beim *p*-Kresol findet die gleiche Strukturänderung bei der Anregung wie bei *o*- und *m*-Kresol statt. Das Dipolmoment wird reduziert (1,4 D auf 1,3 D), es wird allerdings mehr in Richtung C₅ ausgelenkt. Die Ladungsverteilung ist in den beiden Zuständen nahezu gleich, allerdings ist sie im angeregten Zustand etwas ausgeglichener. Die Ladungsdichte an C₆, C₁ und C₇ wird geringfügig reduziert. Die Methylgruppe wird aus der Ebene gedrückt und dabei enger an den Ring gebunden, das H₁₁ gleicht diese Bewegung aus. Der Winkel der Methyl- und der Hydroxygruppe wird reduziert. Basierend auf der Struktur in Abbildung 6.69 wurde eine Simulation des ReMPI-Spektrums durchgeführt (Abbildung Q.1) und die Schwingungen zugeordnet (Tabelle Q.1).

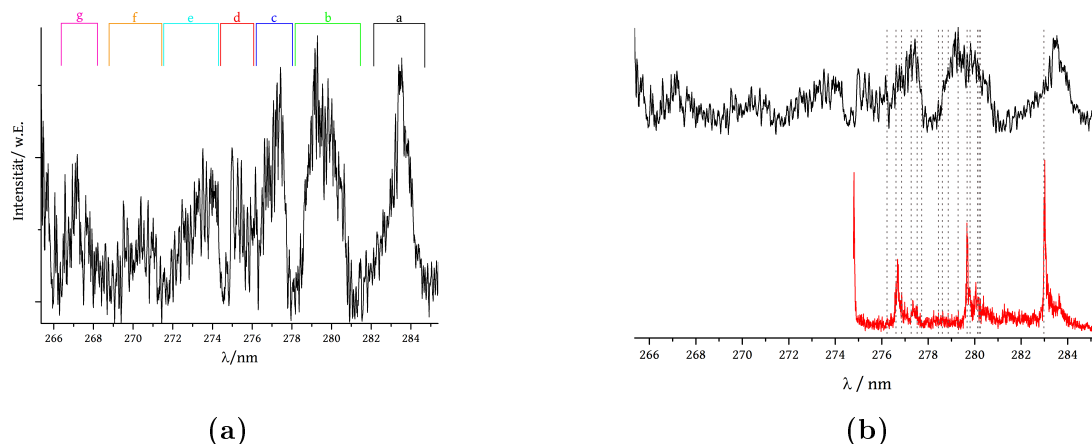


Abb. 6.70.: (a) ReMPI-Spektrum von Anisol+*p*-Kresol-Cluster im Wellenlängenbereich von 285 nm – 265 nm, geglättet mittels *Savitzky-Golany*. (b) Vergleich des Spektrums des *p*-Kresol-Clusters (schwarz) mit dem des *p*-Kresols (rot). Die grauen Linien zeigen übereinstimmende Signale.

6.3.2.6. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+*p*-Kresol-Cluster

Wie in Abbildung A.9b zu sehen, bildet sich der Anisol+*p*-Kresol-Cluster nicht gut. Trotzdem können Signale im ReMPI-Spektrum basisliniengetrennt aufgenommen werden (Abbildung 6.70a). Die auftretenden Signale lassen sich in sieben Gruppen unterteilen (a: 284,6 nm – 281,8 nm, b: 280,9 nm – 278,4 nm, c: 277,8 nm – 276,3 nm, d: 276,3 nm – 274,9 nm, e: 274,5 nm – 271,8 nm, f: 271,4 nm – 269,4 nm, g: 267,5 nm – 266,3 nm). Der elektronische Ursprung liegt bei $35\,162\text{ cm}^{-1}$ (284,4 nm), was einer Rotverschiebung im Vergleich zum Monomer von 170 cm^{-1} (1,4 nm) entspricht. In Abbildung 6.70a haben vier der sieben Signalgruppen eine ähnliche Form (Gruppe a: 283,5 nm, Gruppe b: 279,2 nm, Gruppe e: 275,0 nm und Gruppe f: 270,9 nm). Der Abstand zwischen ihnen beträgt 4,3 nm, 4,2 nm und 4,1 nm. Dies spricht dafür, dass sie zu einer Progression gehören.

Da das *p*-Kresol-Monomer nur bis zum elektronischen Ursprung des Anisols gemessen werden konnte (siehe Abbildung 6.68a), können in Abbildung 6.70b nur die jeweils erste Hälfte der Spektren miteinander verglichen werden. Bereits in diesem Wellenlängenbereich stimmen viele Signale überein, auch wenn es nicht die intensivsten Signale sind.

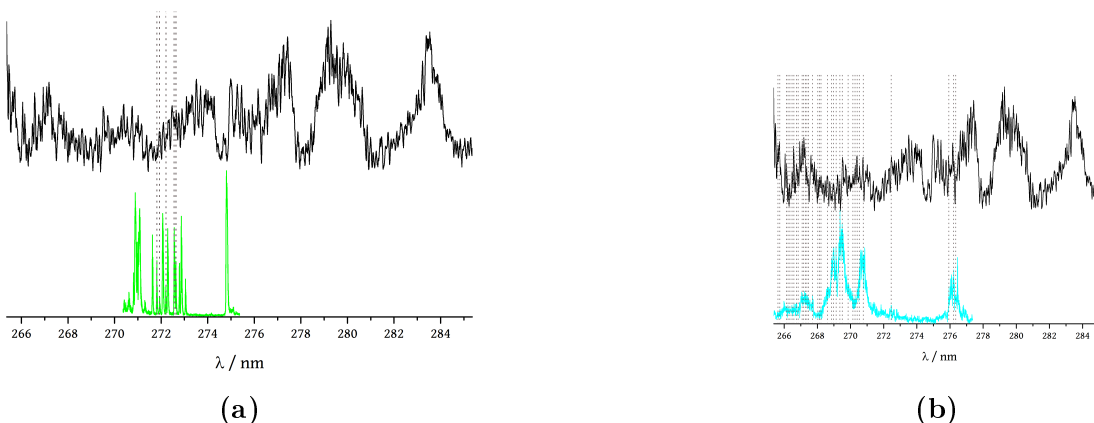


Abb. 6.71.: (a) Vergleich des Spektrums des Anisol+*p*-Kresol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisols (grün). (b) Vergleich des Spektrums des *p*-Kresol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisoldimers (cyan). Die grauen Linien zeigen übereinstimmende Signale.

In Tabelle Q.2 werden die übereinstimmenden Signale aufgeführt und zugeordnet.

Wie bei den anderen Kresol-Isomeren gibt es einige wenige Übereinstimmungen von Signalen mit dem Anisol (Abbildung 6.71a) und im unteren Wellenlängenbereich viele mit dem Anisoldimer (Abbildung 6.71b). Alle Signale, die zu höheren Wellenlängen als dem elektronische Ursprung des Anisoldimers hin verschoben sind, gehören entweder zum Kresol-Cluster oder zum Kresoldimer. Da die beiden Signalgruppen b und c einige Übereinstimmungen mit dem Kresolmonomer-Spektrum zeigen, ist eine Struktur wahrscheinlich, die über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird und bei der die Monomere selektiv angeregt werden können.

6.3.2.7. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens der Kresole

Allen Kresol-Clustern ist gemeinsam, dass sich die aus dem Clustern resultierenden Rotverschiebungen im Bereich von 1 nm – 2 nm befinden. Dies ist im Vergleich zu den unpolaren Cluster-Partnern sehr wenig (bis zu 10 nm). Die vielen übereinstimmenden Signale mit dem Anisoldimer sind nicht überraschend, da es keine Möglichkeit gibt mit dem Massenspektrometer den Kresol-Cluster von dem Anisoldimer und dem

Kresoldimer zu trennen. Dadurch sind nur Signale mit höheren Wellenlängen als dem elektronischen Ursprung des Anisoldimers als vom Cluster resultierende Signale zu werten. Die Simulation ist für die Zuordnung der Signale noch wichtiger als bei den anderen Cluster-Partnern, da sie auch aus dem Kresoldimer stammen können. Auf Grund der Kontamination durch Anisol in der Apparatur konnten keine reinen Dimer-Spektren aufgenommen werden. Durch die große Zahl an Freiheitsgraden der Kresole und die dadurch bedingte lange Rechenzeit, war es nur möglich eine Struktur zu berechnen. Diese zeigt eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Cluster-Partnern. Die durch die Simulation zugeordneten Signale zeigen, dass es möglich ist das Kresol selektiv anzuregen, weshalb viele dem Monomer ähnliche Signale im ReMPI-Spektrum auftauchen. Da Letzteres auch bei den anderen beiden Isomeren der Fall ist, liegt die Vermutung nahe, dass auch deren Cluster über eine Wasserstoffbrücke stabilisiert werden. Das würde auch die prinzipielle Ähnlichkeit zwischen den Spektren des *m*-Kresol-Clusters und des *p*-Kresol-Clusters erklären.

6.3.3. Die Xylenole als Cluster-Partner

Alle sechs möglichen Isomere des Xylenols werden als Insektizid, in Desinfektionsmitteln, Weichmachern und Farbstoffen eingesetzt. [75] In der Umwelt erhöht sich ihre Konzentration kontinuierlich, da sie sehr stabil sind. Sie können so unter anderem in den menschlichen Stoffwechsel gelangen. Eine Untersuchung der möglichen Wechselwirkungen der Xylenole ist deshalb von Interesse. Die Xylenole haben wie die Kresole *cis* und *trans* Isomere. Durch die zusätzliche Methylgruppe erhöhen sich die Freiheitsgrade weiter. Hier wurden die beiden Isomere 2,5- und 2,4-Xylenol untersucht. Wegen der einigermaßen symmetrischen Substitution wurden ReMPI-Spektren mit aufgelösten Vibrationsstrukturen erwartet.

6.3.3.1. Untersuchung des isolierten Chromophors 2,5-Xylenol

In Abbildung A.10a ist das Massenspektrum von 2,5-Xylenol bei m/z 122 zu sehen. Bei m/z 108 ist das Signal des Anisols zu erkennen. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist ähnlich wie beim Mesitylen. Das ReMPI-Spektrum des 2,5-Xylenols ist in Abbildung 6.72a zu sehen. Es wurde in einem Wellenlängenbereich von 285 nm –

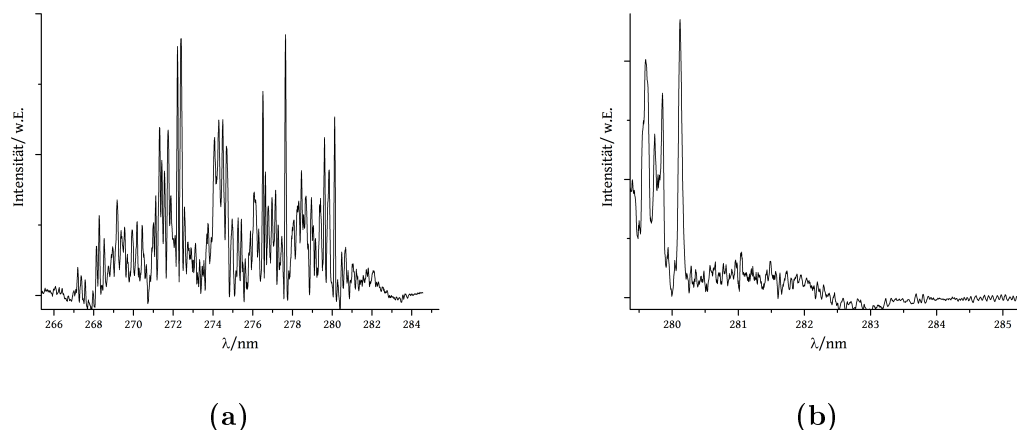


Abb. 6.72.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von 2,5-Xylenol im Wellenlängenbereich von 285 nm – 265 nm. (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs.

265 nm gemessen. Der elektronische Ursprung liegt in Übereinstimmung mit [75] bei $35\,704\text{ cm}^{-1}$ (280,1 nm). In Abbildung 6.72b ist ein mit einer kleineren Schrittweite aufgenommenes Spektrum im Bereich des elektronischen Ursprungs dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Signale in Abbildung 6.72a, die zu höheren Wellenlängen verschoben sind, heiße Banden sind. Durch eine bessere Kühlung des Molekularstrahls war es möglich, deren Intensität zu verringern. Die Signale wurden mittels eigener Rechnungen zugeordnet, basierend auf der Struktur in Abbildung 6.73. Durch die Anregung wird die C_{10} -Methylgruppe aus der Ebene gedrückt, das H_7 gleicht diese Bewegung aus. Das Dipolmoment wird auf knapp die Hälfte von 1,4 D auf 0,8 D reduziert und mehr in Richtung C_5 gedreht. Die Ladungsverteilung ist im angeregten Zustand etwas ausgeglichener, die stärkste negative Ladung ist weiterhin auf das C_5 , die stärkste positive Ladung auf das C_6 konzentriert. Die Hydroxy- und die beiden Methylgruppen werden durch die Anregung stärker an den Ring gebunden, während die Ringbindungen geweitet werden. Auch über die Winkel zum Ring werden die Substituenten stärker gebunden. Der Winkel zur Hydroxygruppe verringert sich um 3° , bei der *ortho*-Methylgruppe um 2° und bei der *meta*-Methylgruppe um $0,3^\circ$. Die zu der Struktur gehörende Simulation ist in Abbildung R.1 zu sehen.

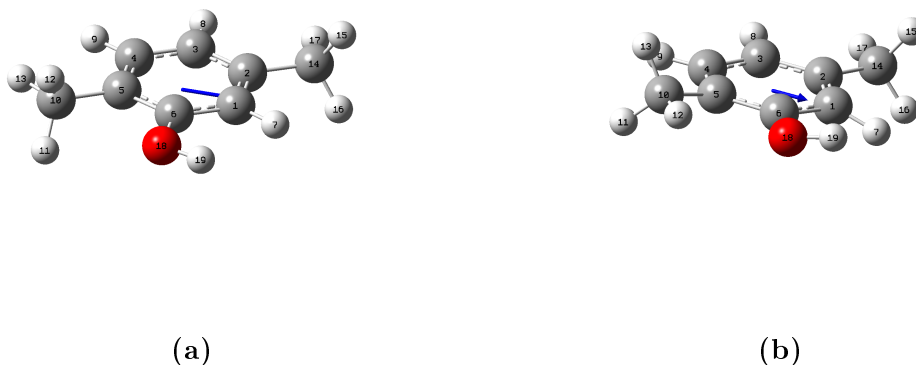


Abb. 6.73.: Struktur des 2,5-Xylenols im (a) Grundzustand und (b) im ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p) im Grundzustand und im angeregten Zustand mittels TD-DFT durchgeführt. Der blaue Pfeil gibt Richtung und Stärke des Dipolmoments an.

6.3.3.2. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+2,5-Xylenol-Cluster

In Abbildung A.10b ist das Massenspektrum des Anisol+2,5-Xylenol-Clusters bei m/z 230 zu sehen. Außerdem tritt bei m/z 216 das Signal des Anisoldimers auf.

Abbildung 6.74a zeigt das ReMPI-Spektrum von 2,5-Xylenol. Es kann in sieben Hauptsignalgruppen eingeteilt werden, die sich über den gesamten Messbereich von 285 nm – 265 nm erstrecken (a: 282,1 nm – 279,1 nm, b: 278,8 nm – 277,1 nm, c: 277,0 nm – 274,3 nm, d: 272,6 nm – 271,5 nm, e: 271,1 nm – 270,2 nm, f: 269,9 nm – 267,8 nm, g: 267,8 nm – 266,0 nm). Der elektronische Ursprung liegt bei $35\,505\text{ cm}^{-1}$ (281,6 nm) und ist damit um 199 cm^{-1} (1,5 nm) rotverschoben.

Im Vergleich mit dem Xylenolmonomer ist ersichtlich, dass es zu vielen Übereinstimmungen in den Spektren kommt, allerdings nicht so viele wie bei den Kresolen (Abbildung 6.74b). Über das ganze Spektrum verteilt ergeben sich Signale, die in beiden Spektren zu finden sind. Nur im Bereich des elektronischen Ursprungs des Clusters ist wegen der Verschiebung keine Übereinstimmung zu sehen. Der Verlauf der beiden Spektren ist sehr ähnlich. Bei einer Rotverschiebung des Monomerspektrums um

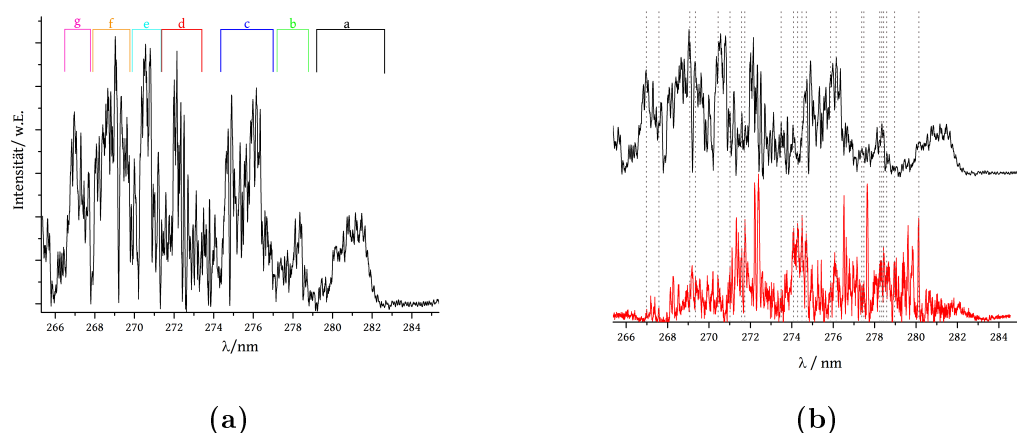


Abb. 6.74.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im Wellenlängenbereich von 285 nm – 265 nm, geglättet mittels *Savitzky-Golany*. (b) Vergleich des Spektrums des Anisol+2,5-Xylenol-Clusters (schwarz) mit dem des 2,5-Xylenols (rot). Übereinstimmende Signale sind mit senkrechten grauen Linien gekennzeichnet.

0,7 nm tauchen alle Signale des Monomers im Cluster-Spektrum auf. Durch das Clustern ändert sich nicht so sehr die elektronische Struktur, sie verschiebt sich vorrangig wegen des Energiegewinns.

Der Vergleich des Cluster-Spektrums mit dem Anisolmonomer fällt ähnlich aus wie bei den Kresolen (Abbildung 6.75a). Nur drei Signale im Anisolspektrum können im Cluster-Spektrum gefunden werden. Beim Anisoldimer dagegen werden vor allem ab Gruppe e Übereinstimmungen der Signale gefunden (Abbildung 6.75b).

Auf Grund der Vergleiche zwischen den Spektren liegt die Vermutung nahe, dass mehrere Isomere im Experiment gebildet werden. Davon ist eins vergleichbar mit der Struktur des *m*-Kresols, es bildet also eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxygruppe des Xylenols und der Ethergruppe des Anisols aus. Anders als beim Kresol ist nicht das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe das am stärksten negativ geladene Atom im Molekül, sondern das C₆- Ringkohlenstoffatom. Damit ist das Wasserstoffatom H₁₉ im Xylenol nicht das am stärksten positiv geladene Atom, sondern das C₅. Wechselwirkungen über die Ringkohlenstoffatome sind durch diese Ladungsverteilung bevorzugt, weil sie besser zu stabilisieren sind.

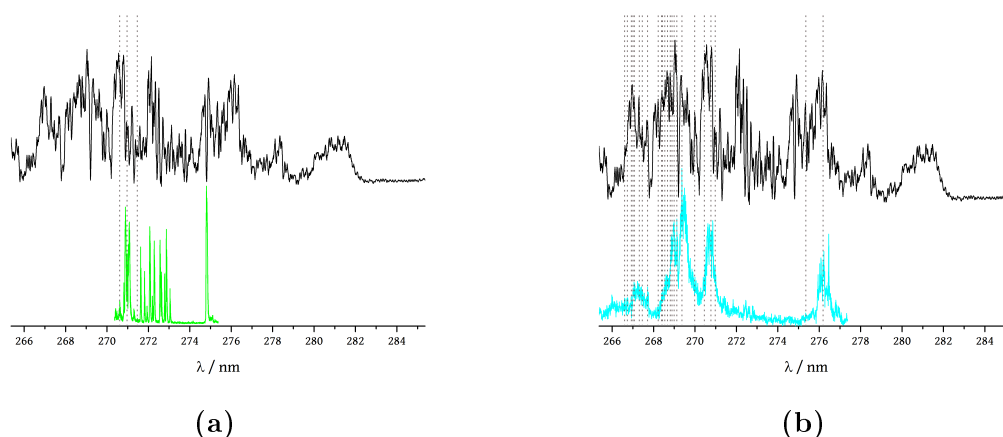


Abb. 6.75.: (a) Vergleich des Spektrums des Anisol+2,5-Xylenol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisols (grün). (b) Vergleich des Spektrums des Anisol+2,5-Xylenol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisoldimers (cyan). Die grauen Linien zeigen übereinstimmende Signale.

Strukturelle Berechnungen des Anisol+2,5-Xylenol-Cluster konvergierten nicht, so dass die Strukturvorschläge nicht durch Simulationen verifiziert werden können.

6.3.3.3. Untersuchung des isolierten Chromophors 2,4-Xylenol

In Abbildung A.11a ist das Massenspektrum des 2,4-Xylenols bei m/z 122 zu sehen. Des Weiteren tritt bei m/z 108 das Anisolsignal auf. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist sehr schlecht. Dies liegt daran, dass das Xylenol schlecht in die Apparatur überführt werden konnte. Das ReMPI-Spektrum ist in Abbildung 6.76a zu sehen. Es wurde in einem Wellenlängenbereich von 285 nm – 265 nm aufgenommen. Auch im ReMPI-Spektrum ist das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis schlecht, weswegen es geglättet wurde. Der elektronische Ursprung liegt bei $35\,231\text{ cm}^{-1}$ (283,8 nm) in Übereinstimmung mit [75]. Das Spektrum ist vergleichbar mit dem dort beschrieben. Der Bereich des elektronischen Ursprungs ist in Abbildung 6.76b mit einer größeren Genauigkeit als in Abbildung 6.76a gemessen.

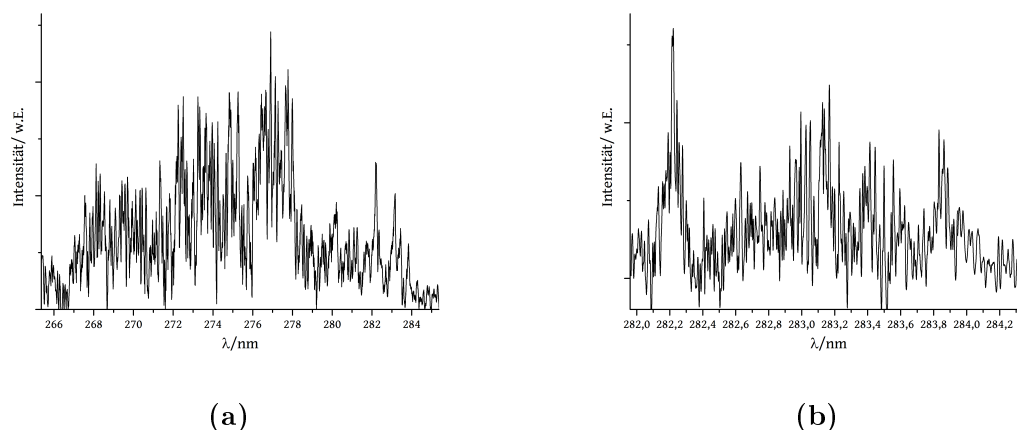


Abb. 6.76.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von 2,4-Xylenol im Wellenlängenbereich von 285 nm – 265 nm. Das Spektrum wurde mittels *Savitzky-Golany*-Filter geglättet. (b) Messung im Bereich des elektronischen Ursprungs, geglättet.

Die Zuordnung fand über eigene Rechnungen (Abbildung 6.77 und Tabelle S.1) und die darauf basierende Simulation statt (siehe Abbildung S.1). Die zu Grunde liegenden Strukturen sind in Abbildung 6.77 gezeigt.

Durch die Anregung findet eine Strukturänderung statt, die Planarität wird zum Teil aufgehoben. Dabei werden die Methylgruppen und das Hydroxy-Wasserstoffatom H_{14} aus der Ebene nach oben gedrückt, während das H_7 und das H_8 nach unten gedrückt werden. Die Ladungsverteilung bleibt nahezu gleich, sie wird nur etwas ausgeglichener. Das Dipolmoment reduziert sich dadurch von 1,0 D auf 0,9 D. Wie beim 2,5-Xylenol werden die Methylgruppen und die Hydroxygruppe während der Anregung durch Reduktion der Bindungswinkel und -längen fester an den Ring gebunden, während sich die Ringbindungen lockern.

6.3.3.4. Untersuchung des Cluster-Verhaltens im Anisol+2,4-Xylenol-Cluster

In Abbildung A.11b ist das Massenspektrum des Anisol+2,4-Xylenol-Clusters bei m/z 230 zu sehen. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist sehr schlecht. Bei m/z 244 ist das Massesignal des Xylenoldimers zu sehen. Dieses bildet sich etwas besser als der Cluster mit dem Anisol.

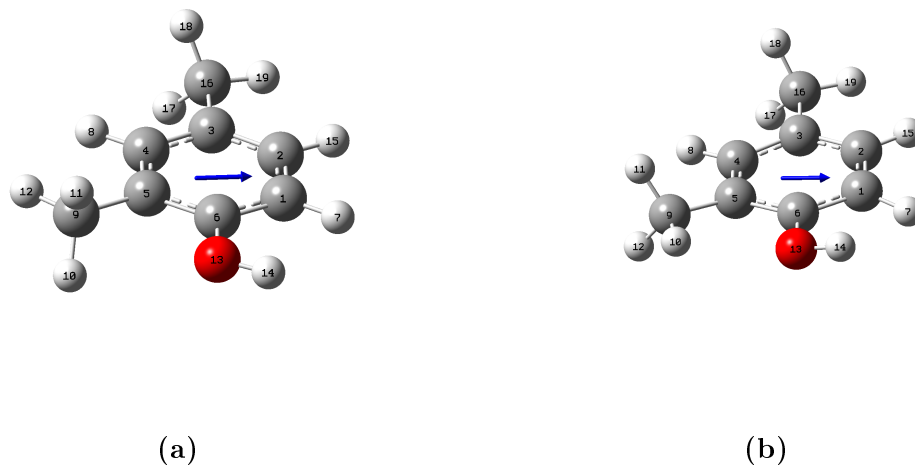


Abb. 6.77.: Berechnete Struktur des *2,4*-Xylenols im (a) Grundzustand und (b) im ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden mit B3PW91/6-31++g(d,p) durchgeführt, im angeregten Zustand mit TD-DFT. Der blaue Pfeil gibt Richtung und Stärke des Dipolmoments wieder.

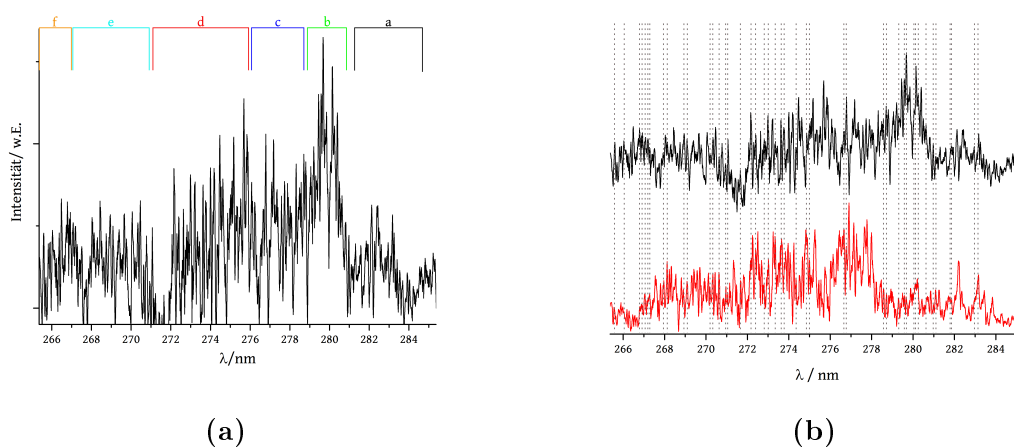


Abb. 6.78.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum des Anisol+*2,4*-Xylenol-Clusters. Das Spektrum wurde mittels *Savitzky-Golany*-Filter geglättet. (b) Vergleich des Spektrums des Anisol+*2,4*-Xylenol-Clusters (schwarz) mit dem des *2,4*-Xylenols (rot). Die grauen Linien zeigen übereinstimmende Signale.

In Abbildung 6.78a ist das ReMPI-Spektrum des *2,4*-Xylenols im Bereich von 285 nm – 265 nm zu sehen. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist relativ schlecht, wie es aus dem Massenspektrum zu erwarten war. Das Spektrum kann in sechs Hauptsignalgruppen eingeteilt werden (a: 284,2 nm – 281,2 nm, b: 280,8 nm – 279,1 nm, c: 279,1 nm – 276,8 nm, d: 276,8 nm – 271,8 nm, e: 271,8 nm – 267,9 nm, f: 267,9 nm – 265,5 nm). Der elektronische Ursprung kann nicht zweifelsfrei zugeordnet werden, wird aber bei $35\,063\text{ cm}^{-1}$ (285,2 nm) vermutet. Das entspricht einer Verschiebung durch das Clustern von 168 cm^{-1} (1,4 nm).

Beim Vergleich mit dem Monomer, Abbildung 6.78b, treten wie beim *2,5*-Xylenol viele Übereinstimmungen über das ganze Spektrum verteilt auf. Würde das Monomerspektrum um 0,6 nm rotverschoben, können die Signale mit denen des Cluster-Spektrums in Deckung gebracht werden. Wie beim *2,5*-Xylenol verändert sich nicht die grundsätzliche elektronische Struktur, sondern sie verschiebt sich durch das Clustern.

Ähnlich zum *2,5*-Xylenol stimmen im Vergleich mit dem Anisolmonomer sehr wenige Signale überein (Abbildung 6.79a).

Beim Vergleich mit dem Anisoldimer treten einige Übereinstimmungen vor allem in den Gruppen e und d auf, allerdings deutlich weniger als im *2,5*-Xylenol (Abbildung 6.79b). Der Vergleich mit dem Xylenoldimer zeigt dagegen ein nahezu übereinstimmendes Spektrum. Nur im Bereich des elektronischen Ursprungs und im Bereich der Gruppe e kommt es zu keinen Übereinstimmungen. Es ist davon auszugehen, dass die Geometrie im Xylenoldimer ähnlich zur Cluster-Struktur ist. Die Unterschiede in den Spektren sollten vom Einfluss des Anisols stammen.

Durch die Vergleiche zwischen den Spektren ist zu vermuten, dass mehrere Isomere mit unterschiedlichen Strukturen gebildet werden. Dabei ist die Struktur eines Isomers vergleichbar mit der Struktur des Kresol-Isomers (vgl. Kapitel 6.3.2.4), bei der eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxygruppe und der Ethergruppe des Anisols ausgebildet wird. Da die Ladungsverteilung im *2,4*-Xylenol ähnlich wie im *2,5*-Xylenol ist, kann eine zusätzliche Stabilisierung des Clusters über den Ring stattfinden. Dadurch können auch ähnliche Strukturen wie beim Anisoldimer ausgebildet werden, was die Ähnlichkeit in den Spektren erklärt.

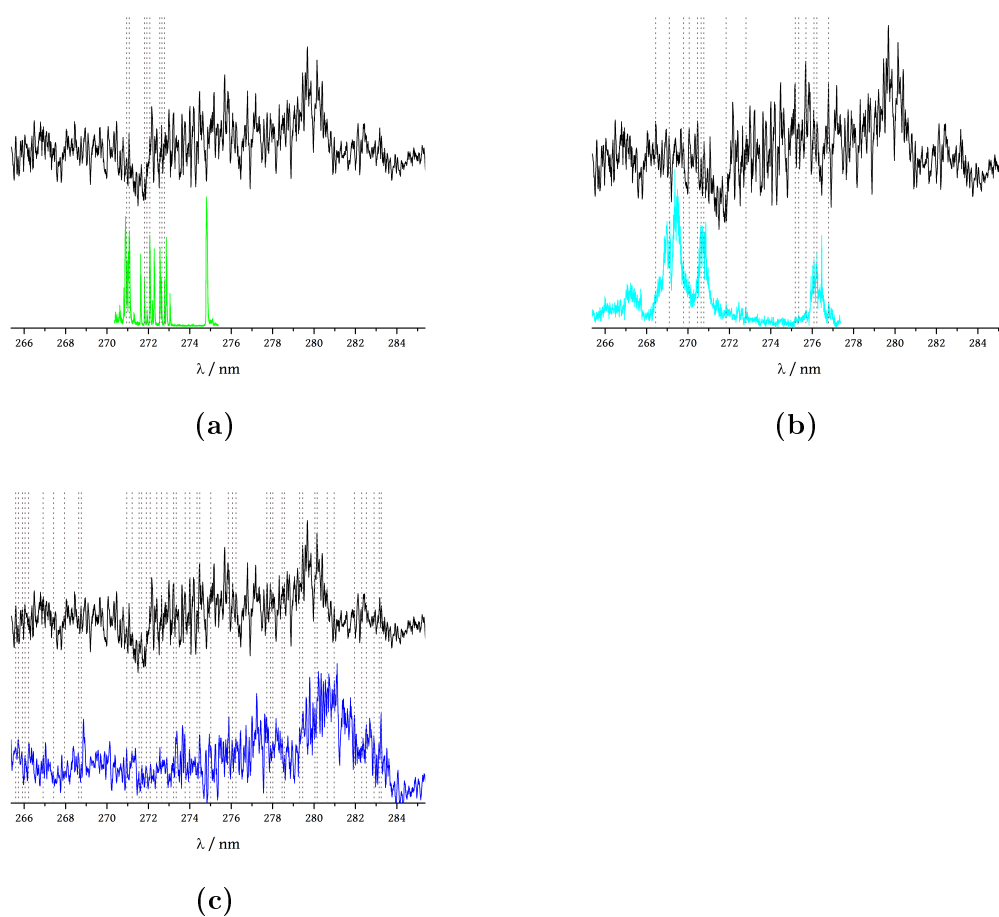


Abb. 6.79.: (a) Vergleich des Spektrums des Anisol+2,4-Xylenol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisols (grün). (b) Vergleich des Spektrums des Anisol+2,4-Xylenol-Clusters (schwarz) mit dem des Anisoldimers (cyan). (c) Vergleich des Spektrums des Anisol+2,4-Xylenol-Clusters (schwarz) mit dem des 2,4-Xylenoldimers (blau). Die grauen Linien zeigen übereinstimmende Signale.

Auch beim 2,4-Xylenol konvergierten keine Rechnungsergebnisse, die gezogenen Schlussfolgerungen müssen noch weiter belegt werden.

6.3.3.5. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens der Xylenole

Die Signale in den Spektren der Xylenole sind deutlich breiter und weniger strukturiert als die der Kresole. Vor allem das 2,4-Xylenol-Spektrum liegt bereits wegen der großen Anzahl an Freiheitsgraden des Moleküls im Grenzbereich dessen was zuzuordnen ist. Trotzdem ist eine generelle Ähnlichkeit in den Spektren zu sehen.

Das Clustern der Xylenole führt zu einer Rotverschiebung von ungefähr 1,5 nm. Bei keinem anderen Cluster-Partner ist die Verschiebung so gering ausgefallen. Dies liegt daran, dass das energetisch günstigste Strukturisomer bei beiden untersuchten Xylenolen über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden und über den Ring des Xylenols stabilisiert wird. Die elektronischen Eigenschaften ändern sich deswegen nur in geringem Maße im Vergleich zu den Monomeren. Der Strukturvorschlag ergibt sich aus der Ähnlichkeit der Xylenolspektren sowohl mit den Kresol-Cluster- als auch den Monomerspektren. Beim Wechsel des Cluster-Partners von Anisol zum Xylenoldimer ist kaum ein Unterschied in der elektronischen Struktur zu sehen. Das Dimer bildet vorrangig die gleichen Strukturisomere aus wie der Anisol-Cluster. Durch die starke Ladungsseparierung in den Xylenolen ist der aromatische Ring stark partial geladen. Deswegen können zusätzlich wie im Anisoldimer CH/ π -Wechselwirkungen zur Stabilisierung von Geometrien auftreten. Die Ähnlichkeiten in den Anisoldimer- und Xylenol-Spektren sprechen für diese Annahme. Eine mögliche geometrische Struktur, in der beide Wechselwirkungen möglich wären, ist in [139] gezeigt.

6.3.4. Untersuchungen von Cluster-Fragmenten

Bei einigen Clustern traten im Massenspektrum zum Teil intensive Fragmentensignale auf. Dies ist in der Literatur gerade bei Wasserstoffbrücken-gebundenen Clustern bekannt. [140, 141] Beim *m*-Kresolisomer-Cluster, beim *p*-Kresolisomer-Cluster und beim 2,4-Xylenoldimer war es möglich ReMPI-Spektren von den Fragmenten aufzunehmen und sie mit den Cluster-Spektren zu vergleichen.

6.3.4.1. Abspaltung von 17 Da aus den Kresolisomer-Clustern

Alle drei Cluster mit den Kresolisomeren zeigen im Massenspektrum ein Signal bei m/z 199 (Abbildung 6.80). Dieses Signal entsteht durch eine Cluster-Bildung des Anisols mit dem Kresol, aus dem eine Hydroxygruppe abgespalten wurde. Die Abspaltung der Kresol-Hydroxygruppe ist wahrscheinlicher als eine Abspaltung aus dem Anisol mit vorrangigender Umlagerung, weil diese frei ist und ohne Umlagerungen abgespalten werden kann. Beim *o*-Kresol war es nicht möglich ein ReMPI-Spektrum des Fragments aufzunehmen.

Von dem Massensignal bei m/z 199 in den Abbildung 6.80b und 6.80c konnten wellenlängenabhängige Spektren aufgenommen werden (Abbildung 6.81a und 6.81b). Zu erkennen ist ein schlechtes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis. Der elektronische Ursprung liegt für das *p*-Kresolisomer bei $35\,386\text{ cm}^{-1}$ (282,6 nm), für das *m*-Kresolisomer bei $35\,663\text{ cm}^{-1}$ (280,4 nm). Werden diese mit den jeweiligen Anisol-Cluster-Spektren verglichen (Abbildung 6.64a und 6.70a), ergibt sich folgendes:

Beim *p*-Kresol-Cluster fehlt der Bereich der Signalgruppe a. Der Rest des Spektrums sieht zwar ähnlich aus, es treten aber deutliche Unterschiede auf. Das Signalmaximum in Gruppe b ist um 0,4 nm blauverschoben, in Gruppe e und f verläuft das Spektrum anders. Nur in Gruppe d und g sind Übereinstimmungen in den Spektren zu sehen. Dies ist zu erwarten, da die Anisol+Kresol-Cluster über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden, deren Hauptbestandteil die Hydroxygruppe ist. Wird diese abgespalten, muss sich die Struktur grundlegend ändern, was wiederum eine Änderung im ReMPI-Spektrum nach sich zieht. Da sich das Spektrum im niedrigen Wellenlängenbereich kaum ändert und in diesem Bereich die Übereinstimmung des Cluster-Spektrums mit dem Anisoldimer am höchsten ist (vgl. Abbildung 6.71b), scheint der Fragmentcluster eine Struktur zur Stabilisierung anzunehmen, die dem Strukturisomer des Anisoldimers in diesem Wellenlängenbereich entspricht.

Beim *m*-Kresol-Cluster fehlt der elektronische Ursprung des Anisol+*m*-Kresol-Clusters. Des Weiteren ist die Auflösung der Signale von 281 nm – 278 nm deutlich schlechter. Im Bereich zwischen Signalgruppe a und b ist das Intensitätsverhältnis anders als im Cluster-Spektrum, genauso in Gruppe c und e. Dies kann an der geringeren

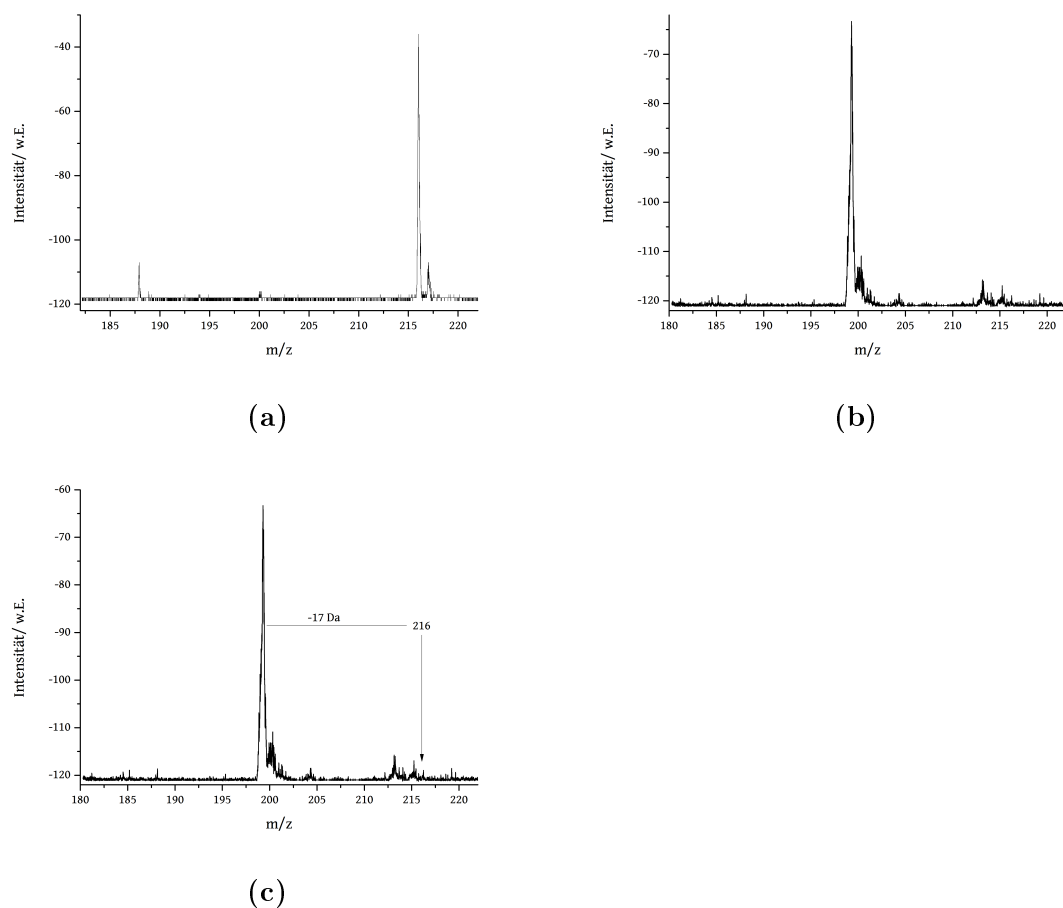


Abb. 6.80.: Massenspektren der verschiedenen Kresolisomere m/z 216 bei 276 nm.
 (a) *o*-Kresol, (b) *m*-Kresol, (c) *p*-Kresol. Zu sehen ist in allen Massenspek-
 tren der Verlust von 17 Da aus dem Cluster-Signal zu m/z 199.

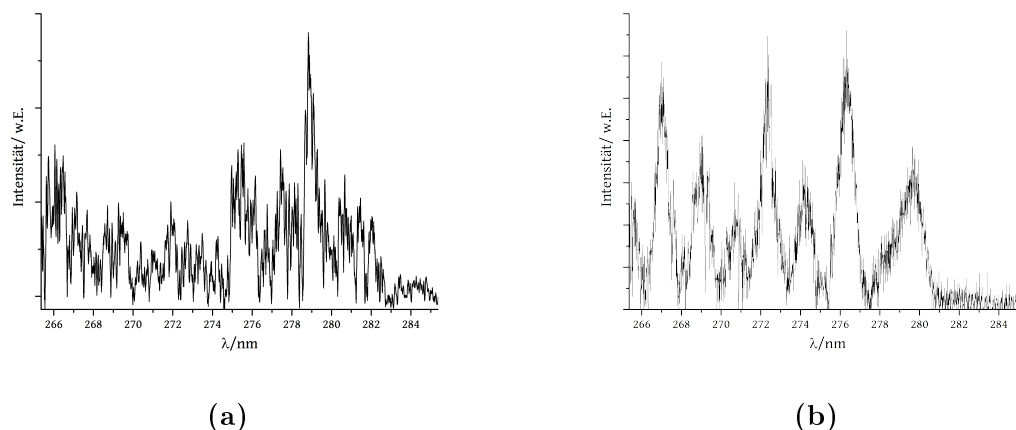


Abb. 6.81.: (a) Experimentell bestimmtes ReMPI-Spektrum von Anisol+*p*-Kresol-Cluster-17 Da. Der elektronische Ursprung liegt bei 282,6 nm. (b) ReMPI-Spektrum von Anisol+*m*-Kresol-Cluster-17 Da. Der elektronische Ursprung liegt bei 280,4 nm.

Gesamtintensität bei diesem Spektrum liegen. Wegen der deutlichen Ähnlichkeit der ReMPI-Spektren ist es wahrscheinlich, dass in diesem Fall keine Strukturänderung stattfindet. [141–143] Da die Masse des Fragments eine Abspaltung der strukturtragenden Einheit bedingt, muss es durch den ionisierenden Laserschuss entstehen.

Der Anisol+*p*-Kresol-Cluster ist unter den gegebenen Bedingungen instabil. Dies ist im Vergleich zwischen den Massenspektren in den Abbildung A.9b und 6.80c zu erkennen. Der Cluster bildet sich nahezu gar nicht, dafür tritt das Massesignal des Fragments im Massenspektrum mit hoher Intensität auf. Das Fragment scheint sich bereits vor der Einwirkung des Lasers zu bilden. Die vom Cluster unterschiedliche elektronische Struktur legt dieses nahe.

Beim *m*-Kresol-Cluster ist die elektronische Struktur des Fragments vergleichbar mit der des vollständigen Clusters. Das Fragment entsteht erst nachdem der Cluster in den S_1 -Zustand angeregt wurde. Der *o*-Kresol-Cluster ist von den drei Isomeren der stabilste. Im Massenspektrum (Abbildung 6.80a) ist nur ein sehr wenig intensives Signal bei m/z 199 zu sehen. Es war nicht möglich ein ReMPI-Spektrum darüber aufzunehmen. Der *o*-Kresol-Cluster wird weder auf dem Weg in die Ionisierungskammer noch durch den ionisierenden Laserpuls zerstört.

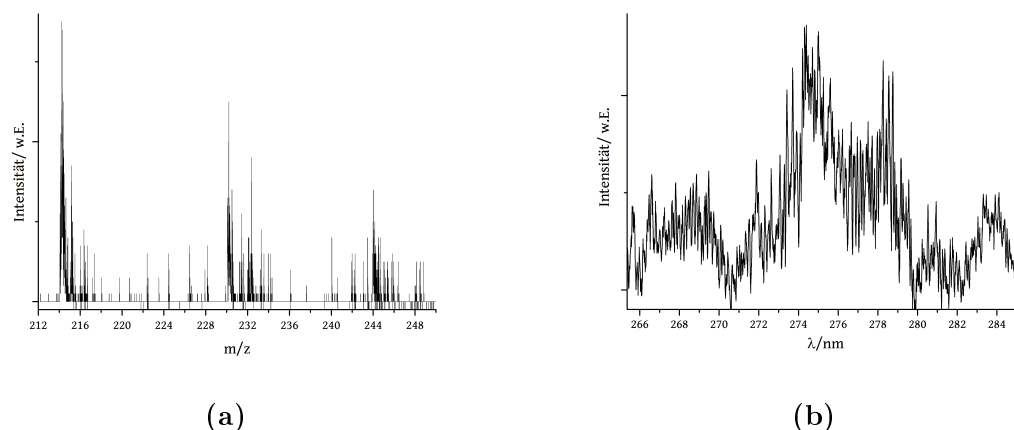


Abb. 6.82.: (a) Massenspektrum des zweifachen 15 Da-Verlust. Zu sehen ist das 2,4-Xylenoldimer-Signal bei m/z 244, das Anisol+2,4-Xylenol-Cluster-Signal bei m/z 230 und das Fragmentsignal bei m/z 214. (b) ReMPI-Spektrum des zweifachen 15 Da-Verlusts aus dem Dimer im Wellenlängenbereich von 285 nm – 265 nm.

6.3.4.2. Abspaltung von 2x 15 Da aus dem 2,4-Xylenoldimer

Das 2,4-Xylenoldimer zeigt im Massenspektrum einen Verlust von 30 Da (Abbildung 6.82). Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist, dass ein Xylenol entweder beide Methylgruppen verliert oder beide Xylenole jeweils eine Methylgruppe. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist sowohl im Massen- als auch im ReMPI-Spektrum schlecht. Da das Signal bei m/z 214 das intensivste der drei Signale im Massenspektrum ist, konnte ein ReMPI-Spektrum aufgenommen werden.

Dieses ist in Abbildung 6.82b zu sehen. Der wahrscheinliche elektronische Ursprung vom Fragment ist zum Dimerspektrum um 0,5 nm von 284,1 nm auf 284,6 nm rotverschoben. Im direkten Vergleich sind über das gesamte Spektrum Unterschiede zu erkennen. Erst ab 270 nm ähneln sich die beiden Spektren, dies kann allerdings an der niedrigen Intensität der Signale liegen. Das intensivste Signal im Fragmentspektrum liegt bei 274,3 nm statt bei 281,1 nm. Es liegt damit eine Situation wie im *p*-Kresolfragment vor: Das Fragment wird bereits vor dem Laserpuls gebildet. Da bei diesem Fragment die Hydroxygruppen intakt bleiben und sich nur die Anzahl der

Methylgruppen ändert, ist eine so starke Änderung in der elektronischen Struktur verwunderlich. Dies deutet darauf hin, dass die Methylgruppen an der Stabilisierung des Dimers beteiligt sind und bei Verlust derselben eine neue Geometrie angenommen werden muss.

6.3.4.3. Zusammenfassung des Verhaltens von Cluster-Fragmenten

Auftretende Fragmente in diesem Experiment können entweder durch den ionisierenden Laserschuss oder bereits auf dem Weg in die Ionisierungskammer entstehen. Abhängig davon, wo sie entstehen, haben die Fragmente eine unterschiedliche oder die gleiche elektronische Struktur wie das Vorläufermolekül. Um zu entscheiden, welches Fragment wann gebildet wird, muss jeweils das ReMPI-Spektrum aufgenommen und mit dem Vorläufer-ReMPI-Spektrum verglichen werden. Aus den Massenspektren kann keine Information über den Entstehungsort gewonnen werden.

Fragmente, die durch den ionisierenden Laserschuss entstehen, können Auskunft über elektronische Strukturen von nicht zugänglichen Molekülen geben, da sie die gleiche elektronische Struktur wie die Vorläufermoleküle haben. Um ohne das Vergleich-ReMPI-Spektrum des intakten Moleküls herauszufinden, ob das Fragment durch den Laser generiert wird oder nicht, können laserschussleistungsabhängige Messungen durchgeführt werden und die Entwicklung der Massenspektren verfolgt werden. Ändert sich das Integral unter dem Massesignal mit der eingestrahlten Leistung, ist die Erzeugung vom Laser abhängig. Diese Messungen wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Entsteht ein Fragment bereits auf dem Weg in die Ionisierungskammer, können zusätzliche Strukturinformationen über das Vorläufermolekül erhalten werden. Beim Xylenoldimer wurde die Wichtigkeit der Methylgruppen in der stabilisierenden Wechselwirkung durch das ReMPI-Spektrum gezeigt. Beim *p*-Kresol-Cluster konnte sowohl die Wichtigkeit der Hydroxygruppe in der stabilisierenden Wechselwirkung bestätigt werden, als auch gezeigt werden, dass beim Anisoldimer ähnliche Strukturisomere existieren.

6.3.5. Zusammenfassung des Cluster-Verhaltens polarer Cluster-Partner

In den Spektren der polaren Cluster-Partner mit Ausnahme des Phenetols lassen sich einige Gemeinsamkeiten finden. Das Phenetol sticht durch große Unterschiede heraus. Das Phenetol und das Anisol sind sich strukturell und energetisch so ähnlich, dass ein Clustern der beiden Moleküle zu einer sehr ähnlichen elektronischen Struktur führt. Dieses wurde über quantenmechanische Rechnungen bestätigt.

Für die restlichen polaren Cluster-Partner ergab sich eine Rotverschiebung durch das Clustern von 1 nm – 2 nm. Dies ist eine deutlich geringere Verschiebung als bei den unpolaren Cluster-Partnern und steht im direkten Widerspruch zu *Morita et al.* [52]. Ein Grund für die geringe Verschiebung ist die kleine Änderung im Dipolmoment durch die Anregung. Ein weiterer Grund liegt in der angenommenen Cluster-Struktur. Für die berechnete Struktur des *m*-Kresol-Clusters wurde eine Wasserstoffbrückenbindung zur Stabilisierung der Struktur gezeigt. Dadurch können die Cluster-Partner selektiv einzeln angeregt werden, was in den vielen übereinstimmenden Signalen der Monomerspektren mit den Cluster-Spektren gezeigt wird. Der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxygruppe des Cluster-Partners und der Methylgruppe des Anisols wird weiterhin durch das ReMPI-Spektrum des Fragments des *p*-Kresol-Clusters gezeigt.

Je unausgeglichener die Ladungsverteilung im Ring der Cluster-Partner ist, desto stärker wird der Einfluss von CH/ π -Wechselwirkungen. Dies ist an den Spektren der Cluster von *p*-Kresol, 2,5- und 2,4-Xylenol und deren großer Übereinstimmung mit dem Anisoldimerspektrum zu sehen.

Auch die polaren Cluster-Partner zeigen, dass die These von *Barone et al.* [124] nicht allgemein gilt. Die Ähnlichkeit der Spektren der polaren Cluster-Partner bestätigen die Richtigkeit der Hypothese von *Wheeler et al.* [1]. Zwar sind einige Unterschiede in den Spektren zu sehen, der Aufbau ist jedoch recht ähnlich. Der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung auf die elektronische Struktur ist deutlich zu erkennen. Unterschiede zu den Monomerspektren ergeben sich vor allem durch Schwingungen, die die Wasserstoffbrücke betreffen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die elektronischen Eigenschaften von zwölf verschiedenen Anisol-Clustern untersucht werden. Dazu wurden ReMPI-Spektren aufgenommen und die resultierenden Spektren mit denjenigen der Monomere verglichen. Des Weiteren wurden quantenmechanische Berechnungen zur geometrischen Struktur und darauf aufbauend Simulationen der ReMPI-Spektren durchgeführt. Durch geschickte Wahl der Cluster-Partner konnten sowohl strukturabhängige als auch polaritätsabhängige Einflüsse auf das Clustern untersucht werden. Damit konnte das lokale Direkt-Interaktions-Modell von *Wheeler et al.* [1] mit experimentellen Daten gestützt werden.

In Abbildung 7.1 sind die Rotverschiebungen im ReMPI-Spektrum des Clusters in Bezug auf den elektronischen Ursprung des Anisols (Abbildung 7.1a) bzw. den jeweiligen Cluster-Partner (Abbildung 7.1b) gezeigt. In der Auftragung in Abbildung 7.1a steigt von unten nach oben die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung statt einer CH/ π -Wechselwirkung. Das *o*-Xylol fällt komplett aus der Reihe, da es eine π -*stacking*-Struktur ausbildet.

Für unpolare Cluster-Partner liegen die energetischen Ursprünge der Cluster im Bereich von $36\,150\text{ cm}^{-1}$ – $36\,000\text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zum Anisol ist die Stabilisierung, die durch das Clustern gewonnen wird, ziemlich klein. Die Stabilisierung bezogen auf die elektronischen Ursprünge der Cluster-Partner ist dagegen deutlich größer.

Die Berechnungen der geometrischen Strukturen zeigen eine Vielzahl von möglichen Isomeren, die von den einzelnen Clustern gebildet werden können. Die berechneten Strukturen der unpolaren Cluster-Partner ähneln sich in vielen Fällen. Dabei ergibt sich als maßgebliche Interaktion zur Stabilisierung der Cluster eine Struktur, in der die Ethergruppe mit dem Ring direkt wechselwirkt. Diese Struktur konnte für das Anisoldimer, die Toluol-, *p*-Xylol-, Mesitylen- und Phenetol-Cluster bestätigt werden und für den *m*-Xylol-Cluster ist diese Struktur anzunehmen. Nur für den *o*-Xylol-Cluster wurde eine parallel verschobene Sandwichstruktur als energetisch niedrigste Struktur bestimmt. Anhand des Toluols kann gezeigt werden, dass schon kleinste Strukturände-

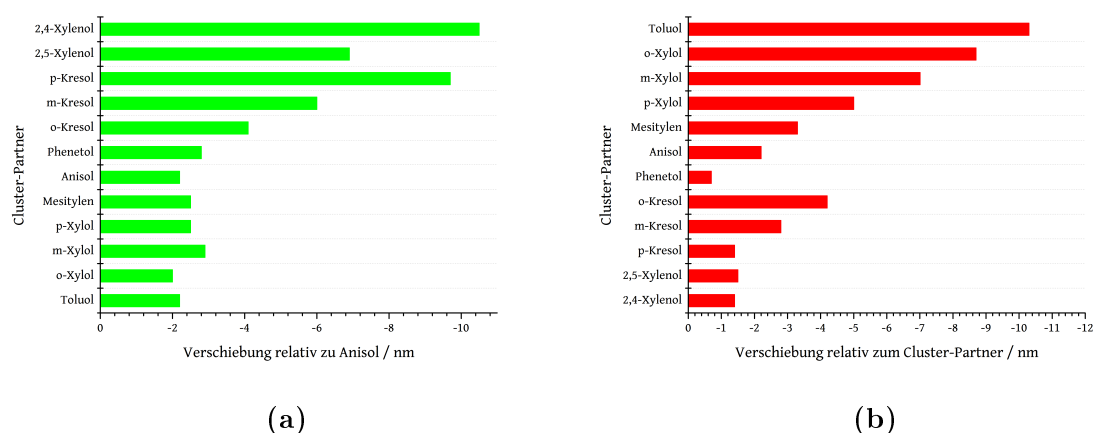


Abb. 7.1.: (a) Auftragung der Rotverschiebung durch das Clustern mit den unterschiedlichen Cluster-Partnern in Bezug zum elektronischen Ursprung des Anisols. (b) Auftragung der Rotverschiebung durch das Clustern mit den unterschiedlichen Cluster-Partnern in Bezug zum elektronischen Ursprung des jeweiligen Cluster-Partners.

rungen im Cluster, z.B. die Ausrichtung des Toluol-Rings über dem Anisol, zu einem komplett anderen Absorptionsverhalten der Wellenlängen führen. Andererseits können ähnliche Strukturen auch zwischen unterschiedlichen Cluster-Partnern entstehen, die wiederum zu vergleichbarem Absorptionsverhalten führen. Für das Modell von *Wheeler et al.* [1] bedeutet das, dass bei unpolaren Cluster-Partnern nicht einfach auf Grund von Substitutionsmustern an Aromaten auf die Struktur der Cluster geschlossen werden kann. Es gibt bei einer gegebenen Umgebung, die in dieser Arbeit vom Anisol vorgegeben wird, unterschiedliche Möglichkeiten einer Anordnung für einen Cluster-Partner. Die möglichen Interaktionen mit einer bestimmten Umgebung sind allerdings begrenzt, was zu ähnlichen Geometrien mit verschiedenen Partnern führt. Erst wenn die geometrischen Grund-Strukturen nahezu identisch sind, haben sie auch nahezu identische Eigenschaften. In diesem Fall sind Unterschiede in der Substitution unerheblich, das Anisol interagiert nur mit dem ähnlichen Teil. Es ist nicht möglich von einem Spektrum auf die Struktur zu schließen, von einer berechneten Struktur kann allerdings das Absorptionsverhalten abgeschätzt werden. Des Weiteren kann durch einen Vergleich von ähnlichen Spektren auf eine ähnliche Struktur geschlossen werden.

Dass der Cluster mit *o*-Xylol eine gänzlich andere räumliche Struktur zeigt als die anderen untersuchten unpolaren Cluster-Partner, scheint an der nahezu ausgeglichenen Ladungsverteilung des *o*-Xylols im Cluster zu liegen. Bei allen anderen untersuchten Clustern ergab sich eine unausgeglichene Ladungsverteilung. Die Untersuchungen an Benzol- und Toluol-Clustern unterstreichen dieses Verhalten. [1, 34–37, 53]

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen den Schluss zu, dass eine ausgeglichene Ladungsverteilung eher zu π -*stacking*-Strukturen führt, während eine unausgeglichene Ladungsverteilung CH/ π -Wechselwirkungen bevorzugt.

Für die polaren Cluster-Partner liegen die elektronischen Ursprünge weiter verteilt als bei den unpolaren, im Bereich von $35\,700\text{ cm}^{-1}$ – $35\,000\text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zum elektronischen Ursprung des Anisols ist die Stabilisierung durch das Clustern sehr groß. Die Stabilisierung bezogen auf die elektronischen Ursprünge der Cluster-Partner dagegen ist deutlich kleiner. Dies liegt daran, dass die polaren Cluster-Partner alle bei deutlich niedrigerer Energie absorbieren als das Anisol.

Berechnungen der Cluster mit polaren Cluster-Partnern zeigen, dass Möglichkeiten zur Wasserstoffbrückenbindung genutzt werden, wenn sie vorhanden sind. Ein Wert für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung kann nicht angegeben werden, da das Bezugssystem wechselt (vergleiche Abbildung 7.1). Aufgrund der Ähnlichkeiten der Cluster-Spektren mit den Spektren der Monomere können, trotz der fehlenden Berechnungen, die Strukturen der Cluster als ähnlich zum *m*-Kresol-Cluster angenommen werden. Des Weiteren ist es möglich in den wasserstoffbrückengebundenen Clustern die Monomere einzeln anzuregen, denn nur wenige Schwingungen werden von der Cluster-Bildung beeinflusst. Interessanterweise werden die Schwingungen des Anisols durch die Cluster-Bildung soweit rotverschoben, dass kaum Übereinstimmungen im Cluster-Spektrum mit dem Anisolspektrum entstehen. Die Berechnung des *m*-Kresol-Clusters zeigt, dass auch das Anisol selektiv angeregt werden kann. Allerdings schwingt der Cluster-Partner bei den Anisolschwingungen leicht mit, was zu der experimentell bestimmten geringeren Energie führen kann. Die Spektren der Xylenole zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit dem des Anisoldimers. Eine Interaktion zusätzlich zu der Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer oder beiden Methylgruppen und dem Anisolring kann wegen der fehlenden Berechnungen der Strukturen nur postuliert werden.

Bei allen berechneten Cluster-Strukturen erhöht sich das Dipolmoment durch die An-

regung. Dadurch, dass nur eine Struktur der polaren Cluster-Partner berechnet werden konnte, kann über die Änderung des Dipolmoments nur für den einen Cluster eine Aussage getroffen werden. Die Größenordnung der Erhöhung scheint keinem Trend zu folgen, jedoch haben ähnliche Strukturisomere eine ähnliche Größenordnungsänderung im Dipolmoment.

Durch die systematische Veränderung der Strukturen der Cluster-Partner konnten Einflüsse der Ladungsverteilung und der Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen gefunden werden. Des Weiteren war es möglich zu zeigen, dass die Art der Cluster-Partner entgegen der Meinung in der Literatur eine Rolle bei den elektronischen Eigenschaften und der geometrischen Struktur spielt. [123] Das Direkt-Interaktions-Modell von *Wheeler et al.* [49] ist nur bei exakt gleichen Umgebungen bei unpolaren Cluster-Partnern gültig. Durch Änderungen in der Substitution der Cluster-Partner kann eine komplett andere Struktur entstehen. Hat der Cluster-Partner eine Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, wird diese Möglichkeit genutzt. Die Spektren, elektronischen Eigenschaften und geometrischen Strukturen sind sich unter diesen Voraussetzungen sehr ähnlich.

Basierend auf einem besseren Verständnis von nicht-kovalenten Wechselwirkungen können für weitere Untersuchungen andere Cluster-Partner eingesetzt werden. Eine Art von Cluster-Partnern, die sich anbieten um die Biomoleküle genauer zu modellieren sind Aminosäuren. Um die gemessenen Spektren auswerten zu können sollten die Moleküle möglichst wenig Strukturisomere im Monomer ausbilden. Die Signale werden in den ReMPI-Spektren sonst zu breit und die Schwingungsstruktur verschmiert. Die Xylenole haben viele Freiheitsgrade, die eine gute Auflösung der Spektren noch ermöglichen, jedoch ist deren Anzahl für DFT-Berechnungen zu hoch.

Die Berechnungen der Cluster sollte zukünftig mit einem genaueren Basissatz, wie zum Beispiel B3LYP-D3 [144], durchgeführt werden. Dieses Funktional beachtet Dispersionswechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen stärker als das in dieser Arbeit verwendete Funktional, stand aber während der Durchführung dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Des Weiteren wäre es möglich, einen Großteil des Moleküls während der Rechnung auszublenden und nur den interagierenden Teil genauer zu berechnen. Durch die großen Strukturänderungen in den Anregungen könnte dieses Vorgehen sehr viel Rechenzeit einsparen. Dafür wird ein anderes Programm als GAUS-

SIAN benötigt.

Zum weiteren Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen ist es wichtig die entstandenen Fragmente genauer zu untersuchen. Dafür sollten temperatur- und leistungsabhängige Messungen durchgeführt werden. Eventuell werden auch Massenspektren von metastabilen Ionen benötigt um eine zweifelsfreie Herkunft der Fragmente zu bestimmen. Die Temperatur an den Probengefäßen konnte während der Messung nur ungefähr eingestellt werden. Um die temperaturabhängigen Messungen durchzuführen muss diese reproduzierbar genau eingestellt werden können. Die Laserschussleistung während einer Messung schwankte zum Teil recht stark, je nach Wellenlängenbereich. Um die leistungsabhängigen Messungen durchzuführen ist es nötig, diese während der ganzen Messung zu beobachten. Erst dann können Aussagen über die Photonenzahl, die zu dem Fragment führen, getroffen werden.

Für weitere Einsichten in die Selbstorganisation von Molekülen kann eine Tieftemperatur-Plasma-Quelle (LTP) an ein Ionenzyklotronresonanz (ICR)-Massenspektrometer gekoppelt werden. Im Plasma bilden sich die gleichen Ionenspezies wie im ReMPI-ToF, womit die Massenspektren vergleichbar sind. Durch die tiefen Temperaturen im Plasma stabilisieren sich dort die Cluster. Diese kann man durch die Möglichkeit der Tandemmassenspektrometrie im ICR genauer untersuchen was Herkunft und weitere Fragmentierung angeht. Dieser Ansatz wurde im Arbeitskreis bereits realisiert. [145] Zukünftig werden die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen mit dem LTP-ICR untersucht.

Bei einer Umsetzung der beschriebenen Maßnahmen sollte es möglich sein, einen umfassenden Einblick in die nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen Molekülen und ihre Selbstorganisation zu bekommen.

Literatur

- [1] S. E. Wheeler, K. N. Houk, *Substituent Effects in the Benzene Dimer are Due to Direct Interactions of the Substituents with the Unsubstituted Benzene*, Journal of the American Chemical Society **2008**, *130*, 10854–10855, DOI 10.1021/ja802849j.
- [2] R. T. Birge, H. Sponer, *The Heat of Dissociation of Non-Polar Molecules*, Physical Review **1926**, *28*, 259–283, DOI 10.1103/PhysRev.28.259.
- [3] M. L. Huggins, *Hydrogen Bridges in Ice and Liquid Water*, The Journal of Physical Chemistry **1935**, *40*, 723–731, DOI 10.1021/j150375a004.
- [4] S. J. Grabowski, *What Is the Covalency of Hydrogen Bonding?*, Chemical Reviews **2011**, *111*, 2597–2625, DOI 10.1021/cr800346f.
- [5] A. C. Legon, D. J. Millen, *The nature of the hydrogen bond to water in the gas phase*, Chemical Society Review **1992**, *21*, 71–78, DOI 10.1039/CS9922100071.
- [6] M. Yamakawa, I. Yamada, R. Noyori, *CH/ π Attraction: The Origin of Enantioselectivity in Transfer Hydrogenation of Aromatic Carbonyl Compounds Catalyzed by Chiral η^6 -Arene-Ruthenium(II) Complexes*, Angewandte Chemie International Edition **2001**, *40*, 2818–2821, DOI 10.1002/1521-3773(20010803)40:15<2818::AID-ANIE2818>3.0.CO;2-Y.
- [7] M. Nishio, *CH/ π hydrogen bonds in organic reactions*, Tetrahedron **2005**, *61*, 6923–6950, DOI 10.1016/j.tet.2005.04.041.
- [8] R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Halogen bonding in metal-organic-supramolecular networks*, Coordination Chemistry Reviews **2010**, *254*, 677–695, DOI 10.1016/j.ccr.2009.09.035.
- [9] M. Nishio, *The CH/ π hydrogen bond: Implication in chemistry*, Journal of Molecular Structure **2012**, *1018*, 2–7, DOI 10.1016/j.molstruc.2012.03.012.
- [10] J. E. D. Bene, M. J. T. Jordan, *Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond: An ab initio quantum-chemical perspective*, International Reviews in Physical Chemistry **1999**, *18*, 119–162, DOI 10.1080/014423599230026.

-
- [11] P. V. Petrovic, S. Grimme, S. D. Zaric, M. Pfeffer, J.-P. Djukic, *Experimental and theoretical investigations of the self-association of oxaliplatin*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2014**, *16*, 14688–14698, DOI 10.1039/C4CP01500B.
- [12] L. Adler-Abramovich, L. Vaks, O. Carny, D. Trudler, A. Mango, A. Caffisch, D. Frankel, E. Gazit, *Phenethylalanine assembly into toxic fibrils suggests amyloid etiology in phenylketonuria*, Nature Chemical Biology **2012**, *8*, 701–706, DOI 10.1038/nchembio.1002.
- [13] M. S. de Vries, P. Hobza, *Gas-Phase Spectroscopy of Biomolecular Building Blocks*, Annual Review of Physical Chemistry **2007**, *58*, 585–612, DOI 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104722.
- [14] Y. Benitex, A. M. Baranger, *Control of the Stability of a Protein-RNA Complex by the Position of Fluorine in a Base Analogue*, Journal of the American Chemical Society **2011**, *133*, 3687–3689, DOI 10.1021/ja102601h.
- [15] R. R. Knowles, E. N. Jacobsen, *Attractive noncovalent interactions in asymmetric catalysis: Links between enzymes and small molecule catalysts*, Proceedings of the National Academy of Sciences **2010**, *107*, 20678–20685, DOI 10.1073/pnas.1006402107.
- [16] P. O. Momoh, I. K. Attah, M. S. El-Shall, R. P. F. Kanter, J. M. Pinski, S. A. Abrash, *Formation of Covalently Bonded Polycyclic Hydrocarbon Ions by Intracuster Polymerization of Ionized Ethynylbenzene Clusters*, The Journal of Physical Chemistry A **2014**, *118*, 8251–8263, DOI 10.1021/jp5010488.
- [17] S. E. Wheeler, J. W. G. Bloom, *Toward a More Complete Understanding of Noncovalent Interactions Involving Aromatic Rings*, The Journal of Physical Chemistry A **2014**, *118*, 6133–6147, DOI 10.1021/jp504415p.
- [18] H. J. Cooper, R. R. Hudgins, K. Håkansson, A. G. Marshall, *Characterization of amino acid side chain losses in electron capture dissociation*, Journal of the American Society for Mass Spectrometry **2002**, *13*, 241–249, DOI 10.1016/S1044-0305(01)00357-9.
- [19] M. S. P. Carepo, C. Carreira, R. Grazina, M. E. Zakrzewska, A. Dolla, C. Aubert, S. R. Pauleta, J. J. G. Moura, I. Moura, *Orange protein from Desulfovibrio alaskensis G20: insights into the Mo–Cu cluster protein-assisted synthesis*, JBIC

- Journal of Biological Inorganic Chemistry **2016**, 1–10, DOI 10.1007/s00775-015-1323-x.
- [20] M. C. Miller, S. L. Hanna, K. G. DeFrates, O. C. Fiebig, T. D. Vaden, *Kinetics and mass spectrometric measurements of myoglobin unfolding in aqueous ionic liquid solutions*, International Journal of Biological Macromolecules **2016**, *85*, 200–207, DOI 10.1016/j.ijbiomac.2015.12.067.
- [21] J. Fenn, M. Mann, C. Meng, S. Wong, C. Whitehouse, *Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules*, Science **1989**, *246*, 64–71, DOI 10.1126/science.2675315.
- [22] X. Wang, F. Hof, *(How) does 1,3,5-triethylbenzene scaffolding work? Analyzing the abilities of 1,3,5-triethylbenzene- and 1,3,5-trimethylbenzene-based scaffolds to preorganize the binding elements of supramolecular hosts and to improve binding of targets*, Beilstein Journal of Organic Chemistry **2012**, *8*, 1–10, DOI 10.3762/bjoc.8.1.
- [23] A. L. Ringer, M. O. Sinnokrot, R. P. Lively, C. D. Sherrill, *The Effect of Multiple Substituents on Sandwich and T-Shaped π - π Interactions*, Chemistry - A European Journal **2006**, *12*, 3821–3828, DOI 10.1002/chem.200501316.
- [24] U. Boesl, J. Grotemeyer, K. Walter, E. Schlag, *A High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer With Laser Desorption and a Laser Ionization Source*, Instrumentation Science & Technology **1987**, *16*, 151–171, DOI 10.1080/10739148708543633.
- [25] D. E. Bergeron, V. L. Ayles, O. J. Richards, T. G. Wright, *Electronic spectroscopy of para-fluorotoluene clusters*, Chemical Physics Letters **2006**, *430*, 282–286, DOI 10.1016/j.cplett.2006.09.036.
- [26] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *The nature of π - π interactions*, Journal of the American Chemical Society **1990**, *112*, 5525–5534, DOI 10.1021/ja00170a016.
- [27] J. C. Slater, *The Theory of Complex Spectra*, Phys. Rev. **1929**, *34*, 1293–1322, DOI 10.1103/PhysRev.34.1293.

-
- [28] M. C. Heaven, *Spectroscopy and dynamics of hydride radical van der Waals complexes*, The Journal of Physical Chemistry **1993**, *97*, 8567–8577, DOI 10.1021/j100135a007.
- [29] J. M. Hutson, *Intermolecular Forces from the Spectroscopy of Van Der Waals Molecules*, Annual Review of Physical Chemistry **1990**, *41*, 123–154, DOI 10.1146/annurev.pc.41.100190.001011.
- [30] B. Bandyopadhyay, T. C. Cheng, S. E. Wheeler, M. A. Duncan, *Vibrational Spectroscopy and Theory of the Protonated Benzene Dimer and Trimer*, The Journal of Physical Chemistry A **2012**, *116*, 7065–7073, DOI 10.1021/jp304091h.
- [31] A. Fujii, G. N. Patwari, T. Ebata, N. Mikami, *Vibrational spectroscopic evidence of unconventional hydrogen bonds*, International Journal of Mass Spectrometry **2002**, *220*, 289–312, DOI 10.1016/S1387-3806(02)00774-1.
- [32] C. G. Eisenhardt, *Charakterisierung kleiner Aromaten-Cluster mit der excited state-Photoelektronenspektroskopie*, Dissertation, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin, **2000**.
- [33] D. W. Squire, R. B. Bernstein, *Multiphoton ionization mass spectrometric study of toluene clusters in a pulsed nozzle beam time-of-flight apparatus*, The Journal of Physical Chemistry **1984**, *88*, 4944–4952, DOI 10.1021/j150665a030.
- [34] K. Law, M. Schauer, E. R. Bernstein, *Dimers of aromatic molecules: (Benzene)₂, (toluene)₂, and benzene-toluene*, The Journal of Chemical Physics **1984**, *81*, 4871–4882, DOI 10.1063/1.447514.
- [35] A. Musgrave, T. G. Wright, *Electronic spectroscopy of small toluene clusters*, The Journal of Chemical Physics **2005**, *122*, 074312, DOI 10.1063/1.1850473.
- [36] F. L. Gervasio, R. Chelli, P. Procacci, V. Schettino, *Is the T-Shaped Toluene Dimer a Stable Intermolecular Complex?*, The Journal of Physical Chemistry A **2002**, *106*, 2945–2948, DOI 10.1021/jp0137975.
- [37] T. M. D. Palma, A. Bende, A. Borghese, *Photoionisation and structures of jet-formed toluene clusters*, Chemical Physics Letters **2010**, *495*, 17–23, DOI 10.1016/j.cplett.2010.06.053.

- [38] J. C. Slater, J. G. Kirkwood, *The Van Der Waals Forces in Gases*, Physical Review **1931**, *37*, 682–697, DOI 10.1103/PhysRev.37.682.
- [39] B. L. Blaney, G. E. Ewing, *Van Der Waals Molecules*, Annual Review of Physical Chemistry **1976**, *27*, 553–584, DOI 10.1146/annurev.pc.27.100176.003005.
- [40] E. G. Hohenstein, J. Duan, C. D. Sherrill, *Origin of the Surprising Enhancement of Electrostatic Energies by Electron-Donating Substituents in Substituted Sandwich Benzene Dimers*, Journal of the American Chemical Society **2011**, *133*, 13244–13247, DOI 10.1021/ja204294q.
- [41] J. W. G. Bloom, R. K. Raju, S. E. Wheeler, *Physical Nature of Substituent Effects in XH/π Interactions*, Journal of Chemical Theory and Computation **2012**, *8*, 3167–3174, DOI 10.1021/ct300520n.
- [42] B. W. Gung, B. U. Emenike, C. N. Alvarez, J. Rakovan, K. Kirschbaum, N. Jain, *Relative substituent position on the strength of π - π stacking interactions*, Tetrahedron Letters **2010**, *51*, 1648–1650, DOI 10.1016/j.tetlet.2009.12.095.
- [43] R. K. Raju, J. W. G. Bloom, Y. An, S. E. Wheeler, *Substituent Effects on Non-Covalent Interactions with Aromatic Rings: Insights from Computational Chemistry*, ChemPhysChem **2011**, *12*, 3116–3130, DOI 10.1002/cphc.201100542.
- [44] L. Muzangwa, S. Nyambo, B. Uhler, S. A. Reid, *On π -stacking, $C-H/\pi$, and halogen bonding interactions in halobenzene clusters: Resonant two-photon ionization studies of chlorobenzene*, The Journal of Chemical Physics **2012**, *137*, 184307, DOI 10.1063/1.4765102.
- [45] H. S. Biswal, O. Takahashi, S. Scheiner, Q.-Z. Li, H.-B. Li, J. Kozelka, S. J. Grabowski, J. E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, M. Iwaoka, P. Politzer, J. S. Murray, M. Devendra, E. Arunan, S. A. McDowell, J. A. Joseph, S. R. Gadre, A. Kumar, S. E. Wheeler, M. S. El-Shall, I. K. Attah, S. P. Platt, A. Bauza, P. M. Deya, A. Frontera, K. A. Wilson, S. D. Wetmore, *Noncovalent Forces Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, (Hrsg.: S. Scheiner), Springer International Publishing Switzerland, **2015**, DOI 10.1007/978-3-319-14163-3.

-
- [46] A. W. J. Castleman, R. G. Keesee, *Clusters: Properties and Formation*, Annual Review of Physical Chemistry **1986**, *37*, 525–550.
- [47] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Rethinking the term "pi-stacking"*, Chem. Sci. **2012**, *3*, 2191–2201, DOI 10.1039/C2SC20045G.
- [48] R. K. Raju, J. W. G. Bloom, S. E. Wheeler, *Broad Transferability of Substituent Effects in π -Stacking Interactions Provides New Insights into Their Origin*, Journal of Chemical Theory and Computation **2013**, *9*, 3479–3490, DOI 10.1021/ct400481r.
- [49] S. E. Wheeler, *Understanding Substituent Effects in Noncovalent Interactions Involving Aromatic Rings*, Accounts of Chemical Research **2013**, *46*, 1029–1038, DOI 10.1021/ar300109n.
- [50] S. E. Wheeler, *Local Nature of Substituent Effects in Stacking Interactions*, Journal of the American Chemical Society **2011**, *133*, 10262–10274, DOI 10.1021/ja202932e.
- [51] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenber, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)*, Pure and Applied Chemistry **2011**, *83*, 1637–1641, DOI 10.1351/PAC-REC-10-01-02.
- [52] S.-I. Morita, A. Fujii, N. Mikami, S. Tsuzuki, *Origin of the Attraction in Aliphatic C-H/ π Interactions: Infrared Spectroscopic and Theoretical Characterization of Gas-Phase Clusters of Aromatics with Methane*, The Journal of Physical Chemistry A **2006**, *110*, 10583–10590, DOI 10.1021/jp064297k.
- [53] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *The Magnitude of the CH/ π Interaction between Benzene and Some Model Hydrocarbons*, Journal of the American Chemical Society **2000**, *122*, 3746–3753, DOI 10.1021/ja993972j.
- [54] K. Shibasaki, A. Fujii, N. Mikami, S. Tsuzuki, *Magnitude of the CH/ π Interaction in the Gas Phase: Experimental and Theoretical Determination of the Accurate Interaction Energy in Benzene-methane*, The Journal of Physical Chemistry A **2006**, *110*, 4397–4404, DOI 10.1021/jp0605909.

- [55] K. Morokuma, *Why do Molecules Interact. The Origin of Electron Donor-Acceptor Complexes, Hydrogen Bonding and Proton Affinity*, Accounts of Chemical Research **1977**, *10*, 294–300, DOI 10.1021/ar50116a004.
- [56] G. T. Fraser, A. S. Pine, *van der Waals potentials from the infrared spectra of rare gas-HF complexes*, The Journal of Chemical Physics **1986**, *85*, 2502–2515, DOI 10.1063/1.451059.
- [57] J. Grotemeyer, E. W. Schlag, *Multiphoton-Ionization-Mass Spectrometry (MUPI-MS) [New Analytical Methods (34)]*, Angewandte Chemie International Edition in English **1988**, *27*, 447–459, DOI 10.1002/anie.198804473.
- [58] K. Aicher, U. Wilhelm, J. Grotemeyer, *Multiphoton ionization of molecules: A comparison between femtosecond and nanosecond laser pulse ionization efficiency*, English, Journal of the American Society for Mass Spectrometry **1995**, *6*, 1059–1068, DOI 10.1016/1044-0305(95)00551-X.
- [59] M. Bente, M. Sklorz, T. Streibel, R. Zimmermann, *Thermal Desorption-Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Individual Aerosol Particles: A Simplified Approach for Online Single-Particle Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives*, Analytical Chemistry **2009**, *81*, 2525–2536, DOI 10.1021/ac802296f.
- [60] T. Uchimura, *Sensitive and Selective Analysis of Polychlorinated Dibenzo-dioxins/Dibenzofurans and Their Precursors by Supersonic Jet/Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry*, Analytical Sciences **2005**, *21*, 1395–1400, DOI 10.2116/analsci.21.1395.
- [61] E. Nir, P. Imhof, K. Kleinermanns, M. S. de Vries, *REMPI Spectroscopy of Laser Desorbed Guanosines*, Journal of the American Chemical Society **2000**, *122*, 8091–8092, DOI 10.1021/ja000502c.
- [62] N. Bohr, H. Kramers, J. Slater, *Über die Quantentheorie der Strahlung*, German, Zeitschrift für Physik **1924**, *24*, 69–87, DOI 10.1007/BF01327235.
- [63] M. N. R. Ashfold, S. G. Clement, J. D. Howe, C. M. Western, *Multiphoton ionisation spectroscopy of free radical species*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1993**, *89*, 1153–1172, DOI 10.1039/FT9938901153.
- [64] *Spektroskopie*, 1. Auflage, (Hrsg.: P. Skrabal), UTB-Verlag, Stuttgart, **2009**.

-
- [65] U. Fano, *Propensity rules: An analytical approach*, Phys. Rev. A **1985**, *32*, 617–618, DOI 10.1103/PhysRevA.32.617.
- [66] A. N. S. Institute, *Space environment (natural and artificial) - Process for determining solar irradiances*, International Standard, **Mai 2007**.
- [67] D. Stahl, F. Maquin, *Charge-stripping mass spectrometry of molecular ions from polyacenes and molecular orbital theory*, Chemical Physics Letters **1984**, *108*, 613–617, DOI 10.1016/0009-2614(84)85066-6.
- [68] M. Göppert-Mayer, *Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen*, Annalen der Physik **1931**, *401*, 273–294, DOI 10.1002/andp.19314010303.
- [69] W. Zernik, *Two-Photon Ionization of Atomic Hydrogen*, Phys. Rev. **1964**, *135*, A51–A57, DOI 10.1103/PhysRev.135.A51.
- [70] A. Gold, H. B. Bebb, *Theory of Multiphoton Ionization*, Physical Review Letters **1965**, *14*, 60–63, DOI 10.1103/PhysRevLett.14.60.
- [71] M. N. R. Ashfold, J. D. Prince, *Multiphoton processes in molecular gases*, Contemporary Physics **1988**, *29*, 125–157, DOI 10.1080/00107518808213758.
- [72] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**.
- [73] J. Yi, M.-G. Baik, J. Han, H. Park, Y. Rhee, J. Lee, *The Effect Laser Pulse Width on the Multi-Photon Ionization Efficiency*, Journal of Korean Physical Society **1998**, *33*, 345–349, DOI doi:10.3938/jkps.33.345.
- [74] T. G. Blease, R. Donovan, P. Langridgesmith, T. Ridley, *(2 + 2) Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Spectra of Jet-Cooled ortho-, meta- and para-Xylene*, Laser chemistry **1988**, *9*, 241–263.
- [75] H. Tsukatani, H. Okudaira, T. Uchimura, T. Imasaka, T. Imasaka, *Selective Ionization of 2,4-Xylenol in Mass Spectrometry Using a Tunable Laser and Supersonic Jet Technique*, Analytical Sciences **2009**, *25*, 599–604, DOI 10.2116/analsci.25.599.
- [76] D. M. Lubman, R. Tembreull, C. H. Sin, *Isotopically selective resonant two-photon ionization in supersonic beams*, Analytical Chemistry **1985**, *57*, 1084–1087, DOI 10.1021/ac00283a027.

- [77] W. Dietz, H. Neusser, U. Boesl, E. Schlag, S. Lin, *A model for multiphoton ionization mass spectroscopy with application to benzene*, Chemical Physics **1982**, *66*, 105–127, DOI 10.1016/0301-0104(82)88011-7.
- [78] D. M. Lubman, M. N. Kronick, *Resonance-enhanced two-photon ionization spectroscopy in plasma chromatography*, Analytical Chemistry **1983**, *55*, 1486–1492, DOI 10.1021/ac00260a009.
- [79] M. Dey, J. Grotemeyer, *Multiphoton ionization and photodissociation at the second-order space focus in a time-of-flight mass spectrometer: The amino acid tryptophan*, Organic Mass Spectrometry **1994**, *29*, 659–667, DOI 10.1002/oms.1210291114.
- [80] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Annalen der Physik **1926**, *385*, 437–490, DOI 10.1002/andp.19263851302.
- [81] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Annalen der Physik **1926**, *384*, 361–376, DOI 10.1002/andp.19263840404.
- [82] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, Annalen der Physik **1927**, *389*, 457–484, DOI 10.1002/andp.19273892002.
- [83] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, German, Zeitschrift für Physik **1930**, *61*, 126–148, DOI 10.1007/BF01340294.
- [84] J. Huang, K. Huang, S. Liu, Q. Luo, W. Tzeng, *Molecular structures and vibrations of cis and trans m-cresol in the electronically excited S_1 and cationic D_0 states*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **2007**, *188*, 252–259, DOI 10.1016/j.jphotochem.2006.12.016.
- [85] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, German, Zeitschrift für Physik **1928**, *48*, 73–79, DOI 10.1007/BF01351576.
- [86] W. Kohn, L. J. Sham, *Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. März **1965**, *137*, A1697–A1705, DOI 10.1103/PhysRev.137.A1697.

-
- [87] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **Nov.** **1965**, *140*, A1133–A1138, DOI 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [88] A. D. Becke, *Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, The Journal of Chemical Physics **1993**, *98*, 5648–5652, DOI 10.1063/1.464913.
- [89] S. Grimme, *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*, Journal of Computational Chemistry **2004**, *25*, 1463–1473, DOI 10.1002/jcc.20078.
- [90] G. A. Yuldasheva, G. M. Zhidomirov, J. Leszczynski, A. I. Ilin, *The effect of the amphoteric properties of amino acids in the zwitterionic form on the structure of iodine complex compounds in aqueous solutions*, Journal of Molecular Structure **2013**, *1033*, 321–330, DOI 10.1016/j.molstruc.2012.10.031.
- [91] T. Ramya, S. Gunasekaran, G. Ramkumaar, *Molecular structure, spectroscopic characterization of (S)-2-Oxopyrrolidin-1-yl Butanamide and ab initio, DFT based quantum chemical calculations*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **2015**, *149*, 132–142, DOI 10.1016/j.saa.2015.04.033.
- [92] A. K. Srivastava, A. K. Pandey, S. Jain, N. Misra, *FT-IR spectroscopy, intramolecular C-H...O interactions, HOMO, LUMO, MESP analysis and biological activity of two natural products, trichlisine and rufescine: DFT and QTAIM approaches*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **2015**, *136, Part B*, 682–689, DOI 10.1016/j.saa.2014.09.082.
- [93] E. Runge, E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*, Phys. Rev. Lett. **März 1984**, *52*, 997–1000, DOI 10.1103/PhysRevLett.52.997.
- [94] PGOPHER A Programm for Simulating Rotational, Vibrational and Electronic Structure, C. M. Western, University of Bristol, **2014**, DOI doi:10.5523/bris.huflggvpcuc1zvliqed497r2.

- [95] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Å. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [96] F. Duschinsky, übersetzt von C. W. Müller, *On the Interpretation of Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Acta Physicochimica U. R. S. S. **1937**, 7, 551–566.
- [97] G. J. Small, *Herzberg-Teller Vibronic Coupling and the Duschinsky Effect*, The Journal of Chemical Physics **1971**, 54, 3300–3306, DOI 10.1063/1.1675343.
- [98] G. M. Sando, K. G. Spears, *Ab Initio Computation of the Duschinsky Mixing of Vibrations and Nonlinear Effects*, The Journal of Physical Chemistry A **2001**, 105, 5326–5333, DOI 10.1021/jp004230b.
- [99] B. Sharf, B. Honig, *Comments on vibronic intensity borrowing*, Chemical Physics Letters **1970**, 7, 132–136, DOI 10.1016/0009-2614(70)80267-6.
- [100] E. B. Wilson, *The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule*, Physical Review **1934**, 45, 706–714, DOI 10.1103/PhysRev.45.706.
- [101] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, *Intermolecular bonding and vibrations of phenol-H₂O (D₂O)*, The Journal of Chemical Physics **1993**, 98, 3763–3776, DOI 10.1063/1.464055.

-
- [102] F. Gunzer, *Aufbau eines MATI-Spektrometers und Messungen an Alkyl-Benzolen mit Hilfe von MATI-Spektroskopie*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2002**.
- [103] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, *Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets*, Accounts of Chemical Research **1977**, *10*, 139–145, DOI 10.1021/ar50112a006.
- [104] W. Demtröder, *Molekülphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2003**.
- [105] E. Becker, K. Bier, W. Henkes, *Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum*, German, Zeitschrift für Physik **1956**, *146*, 333–338, DOI 10.1007/BF01330428.
- [106] J. Jortner, *Level Structure and Dynamics of Clusters*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **1984**, *88*, 188–201, DOI 10.1002/bbpc.19840880303.
- [107] O. F. Hagen, W. Obert, *Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas*, The Journal of Chemical Physics **1972**, *56*, 1793–1802, DOI 10.1063/1.1677455.
- [108] N. Gonohe, A. Shimizu, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, *Two-color photoionization of van der Waals complexes of fluorobenzene in a supersonic free jet*, Chemical Physics Letters **1984**, *107*, 22–26, DOI 10.1016/0009-2614(84)85348-8.
- [109] R. Wu, B. Brutschy, *Infrared Depletion Spectroscopy and Structure of the 2-Aminopyridine Dimer*, The Journal of Physical Chemistry A **2004**, *108*, 9715–9720, DOI 10.1021/jp048505p.
- [110] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. R. and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3). abgerufen: <http://physics.nist.gov/asd> [2. Februar 2016]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. **2015**.
- [111] B. Mamyrin, *Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **1994**, *131*, 1–19, DOI 10.1016/0168-1176(93)03891-0.

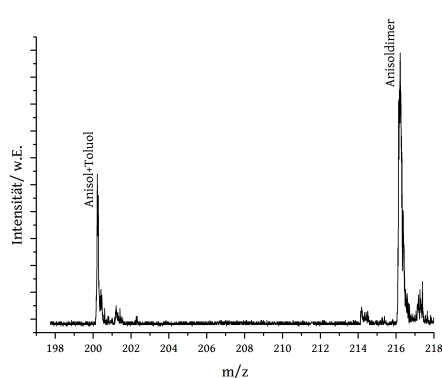
- [112] B. Mamyrin, *Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects)*, International Journal of Mass Spectrometry **2001**, *206*, 251–266, DOI 10.1016/S1387-3806(00)00392-4.
- [113] A. E. Cameron, D. F. Eggers, *An Ion „Velocitron“*, Review of Scientific Instruments **1948**, *19*, 605–607, DOI 10.1063/1.1741336.
- [114] B. Mamyrin, V. Karataev, D. Shmikk, C. Zagulin, V.A. Übersetzt von Robinson, *Mass reflection: a new nonmagnetic time-of-flight high resolution mass spectrometer*. Journal of Experimental and Theoretical Physics **1973**, *64*, 82–89.
- [115] U. Boesl, J. Grotemeyer, K. Walter, E. Schlag, *High Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry with Laser Desorption and Laser Ionization*, Analytical Instruments **1987**, *16*, 151.
- [116] M. Guilhaus, *Special feature: Tutorial. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. Physical and instrumental concepts*, Journal of Mass Spectrometry **1995**, *30*, 1519–1532, DOI 10.1002/jms.1190301102.
- [117] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Time of Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*, Review of Scientific Instruments **1955**, *26*, 1150–1157, DOI 10.1063/1.1715212.
- [118] micrOTOF-QIII The bench-mark in accurate mass LC-MS/MS, abgerufen 30. November 2015, **2012**, https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/Separations_MassSpectrometry/Literature/Brochures/_704421_micrOTOF-Q_III_Brochure_11-2012_eBook.pdf.
- [119] A. Ingendoh, M. Karas, F. Hillenkamp, U. Giessmann, *Factors affecting the resolution in matrix-assisted laser desorption-ionization mass spectrometry*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **1994**, *131*, 345–354, DOI 10.1002/rcm.2983.
- [120] C. G. Eisenhardt, A. S. Gemechu, H. Baumgärtel, R. Chelli, G. Cardini, S. Califano, *Excited state photoelectron spectroscopy of anisole*, Physical Chemistry Chemical Physics **2001**, *3*, 5358–5368, DOI 10.1039/b105106g.

-
- [121] K. C. Gupta, N. Jha, P. Deb, D. R. Mishra, J. K. Fuloria, *Determining the mean size and density of clusters, formed in super sonic jets, by Rayleigh scattering and Mach-Zehnder interferometer*, Journal of Applied Physics **2015**, *118*, DOI 10.1063/1.4931374.
- [122] M. Saeki, H. Akagi, M. Fujii, *Theoretical Study on the Structure and the Frequency of Isomers of the Naphthalene Dimer*, Journal of Chemical Theory and Computation **2006**, *2*, 1176–1183, DOI 10.1021/ct050278n.
- [123] G. Pietraperzia, M. Pasquini, N. Schiccheri, M. B. G. Piani, E. Castellucci, M. Biczysko, J. Bloino, V. Barone, *The Gas Phase Anisole Dimer: A Combined High-Resolution Spectroscopy and Computational Study of a Stacked Molecular System*, The Journal of Physical Chemistry A **2009**, *113*, 14343–14351, DOI 10.1021/jp903236z.
- [124] G. Pietraperzia, M. Pasquini, F. Mazzoni, G. Piani, M. Becucci, M. Biczysko, D. Michalski, J. Bloino, V. Barone, *Noncovalent Interactions in the Gas Phase: The Anisole-Phenol Complex*, The Journal of Physical Chemistry A **2011**, *115*, 9603–9611, DOI 10.1021/jp200444a.
- [125] F. Lahmani, C. Lardeux-Dedonder, D. Solgadi, A. Zehnacker, *Spectroscopic study of the anisole-benzene complex formed in a supersonic free jet*, The Journal of Physical Chemistry **1989**, *93*, 3984–3989, DOI 10.1021/j100347a024.
- [126] F. Gunzer, J. Grotemeyer, *New features in the mass analyzed threshold ionization (MATI) spectra of alkyl benzenes*, Physical Chemistry Chemical Physics **2002**, *4*, 5966–5972, DOI 10.1039/B208283G.
- [127] A. M. Gardner, A. M. Green, V. M. Tame-Reyes, K. L. Reid, J. A. Davies, V. H. K. Parkes, T. G. Wright, *The 700-1500 cm⁻¹ region of the S₁ (A₁B₂) state of toluene studied with resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI), zero-kinetic-energy (ZEKE) spectroscopy, and time-resolved slow-electron velocity-map imaging (tr-SEVI) spectroscopy*, The Journal of Chemical Physics **2014**, *140*, 114308, DOI 10.1063/1.4867970.
- [128] B. Lokshin, V. Aleksanyan, M. Ezernitskaya, *Vibrational spectra of mesitylene*, English, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of chemical science **1982**, *31*, 1995–1999, DOI 10.1007/BF00950640.

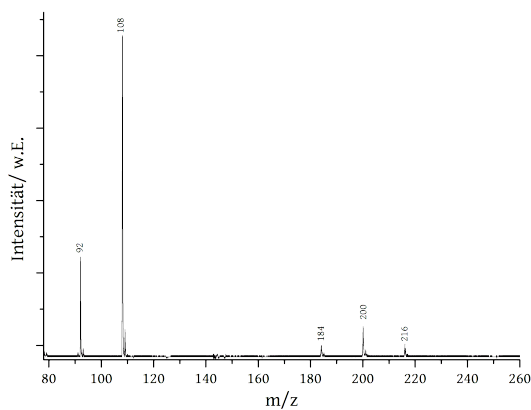
- [129] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Molekülspektroskopie Ein Grundkurs*, Oldenbourg Verlag, **1999**.
- [130] S. M. Bellm, J. R. Gascooke, W. D. Lawrance, *The dissociation energy of van der Waals complexes determined by velocity map imaging: values for S_0 and S_1 p -difluorobenzene Ar and D_0 (p -difluorobenzene-Ar)+*, Chemical Physics Letters **2000**, *330*, 103–109, DOI 10.1016/S0009-2614(00)01063-0.
- [131] T. Droz, T. Bürgi, S. Leutwyler, *van der Waals binding energies and intermolecular vibrations of carbazole-R ($R=Ne, Ar, Kr, Xe$)*, The Journal of Chemical Physics **1995**, *103*, 4035–4045, DOI 10.1063/1.469589.
- [132] G. Cinacchi, G. Prampolini, *DFT Study of the Torsional Potential in Ethylbenzene and Ethoxybenzene: The Smallest Prototypes of Alkyl- and Alkoxy-Aryl Mesogens*, The Journal of Physical Chemistry A **2003**, *107*, 5228–5232, DOI 10.1021/jp034648k.
- [133] V. Ramanathan, P. Pandey, T. Chakraborty, *Conformation and laser-induced fluorescence spectroscopy of phenetole in supersonic jets*, Chemical Physics Letters **2006**, *427*, 18–23, DOI 10.1016/j.cplett.2006.06.068.
- [134] T. Egawa, D. Yamamoto, K. Daigoku, *Conformational property of ethoxybenzene as studied by laser-jet spectroscopy and theoretical calculations*, Journal of Molecular Structure **2010**, *984*, 282–286, DOI 10.1016/j.molstruc.2010.09.042.
- [135] M. Gerhards, B. Kimpfel, M. Pohl, M. Schmitt, K. Kleinermanns, *Vibronic spectroscopy of jet-cooled hydrogen-bonded clusters*, Journal of Molecular Structure **1992**, *270*, 301–324, DOI 10.1016/0022-2860(92)85036-G.
- [136] A. Hellweg, C. Hättig, I. Merke, W. Stahl, *Microwave and theoretical investigation of the internal rotation in m -cresol*, The Journal of Chemical Physics **2006**, *124*, 204305, DOI 10.1063/1.2198842.
- [137] G. A. King, A. L. Devine, M. G. D. Nix, D. E. Kelly, M. N. R. Ashfold, *Near-UV photolysis of substituted phenols Part II. 4-, 3- and 2-methylphenol*, Physical Chemistry Chemical Physics **2008**, *10*, 6417–6429.

-
- [138] K. Suzuki, Y. Emura, S.-i. Ishiuchi, M. Fujii, *Internal methyl group rotation in o-cresol studied by pulsed field ionization-ZEKE photoelectron spectroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy **2000**, *108*, 13–20, DOI 0368-2048/00.
- [139] A. Giardini-Guidoni, S. Piccirillo, A. Palleschi, D. Toja, *Resonance enhanced multiphoton ionization processes to study spectroscopy and reactivity of van der Waals clusters of aromatic molecules*, Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences **1998**, *110*, 153–162, DOI 10.1007/BF02869995.
- [140] J. R. Gord, A. W. Garrett, R. E. Bandy, T. S. Zwier, *REMPI fragmentation as a probe of hydrogen bonding in aromatic-X clusters*, Chemical Physics Letters **1990**, *171*, 443–450, DOI 10.1016/0009-2614(90)85244-7.
- [141] I. Fedorov, L. Koziol, A. K. Mollner, A. I. Krylov, H. Reisler, *Multiphoton Ionization and Dissociation of Diazirine: A Theoretical and Experimental Study*, The Journal of Physical Chemistry A **2009**, *113*, 7412–7421, DOI 10.1021/jp900204g.
- [142] L. Zandee, R. B. Bernstein, *Laser ionization mass spectrometry: Extensive fragmentation via resonance-enhanced multiphoton ionization of a molecular benzene beam*, The Journal of Chemical Physics **1979**, *70*, 2574–2575, DOI 10.1063/1.437721.
- [143] A. Marshall, A. Clark, R. Jennings, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, *Resonant two-photon ionization for detection of aromatic molecules*, Measurement Science and Technology **1991**, *2*, 1078.
- [144] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, The Journal of Chemical Physics **2010**, *132*, 154104, DOI 10.1063/1.3382344.
- [145] B. Raupers, *Entwicklung und Aufbau einer Niedertemperatur-Plasma-Quelle zur Ionengenerierung*, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [146] S. Zhang, B. Tang, Y. Wang, B. Zhang, *Vibrational spectrum and ab initio calculations of m-xylene*, Chemical Physics Letters **2004**, *397*, 495–499, DOI 10.1016/j.cplett.2004.09.025.

A. Massenspektren der untersuchten Spezies



(a)



(b)

Abb. A.1.: (a) Massenspektrum von Anisoldimer bei m/z 216 und von Anisol+Toluol-Cluster bei m/z 200, aufgenommen bei 276 nm. (b) Massenspektrum von Toluol bei m/z 92, Anisol bei m/z 108, dem Toluoldimer m/z 184, des Clusters bei m/z 200 und dem Anisoldimer m/z 216, aufgenommen bei 274 nm.

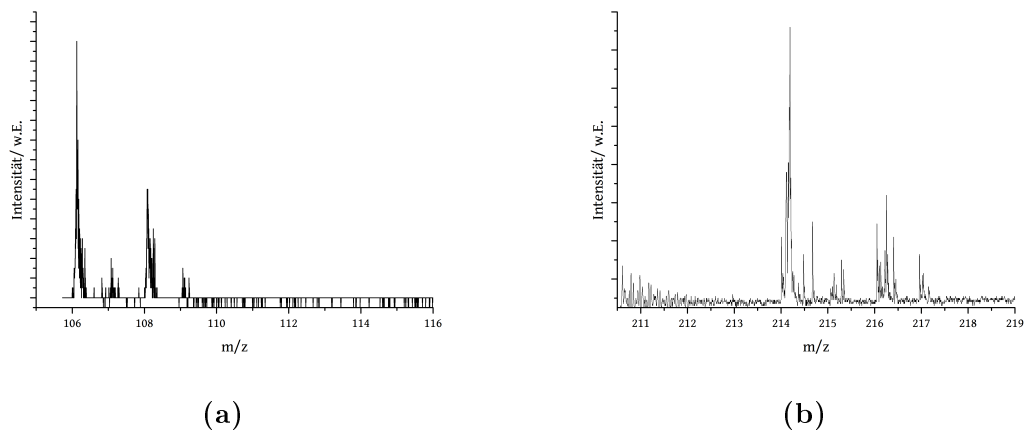


Abb. A.2.: (a) Massenspektrum von *o*-Xylol bei m/z 106 und von Anisol bei m/z 108, aufgenommen bei 273 nm. (b) Massenspektrum vom Anisol+*o*-Xylol-Cluster bei m/z 214 und dem Anisoldimer m/z 216, aufgenommen bei 277 nm.

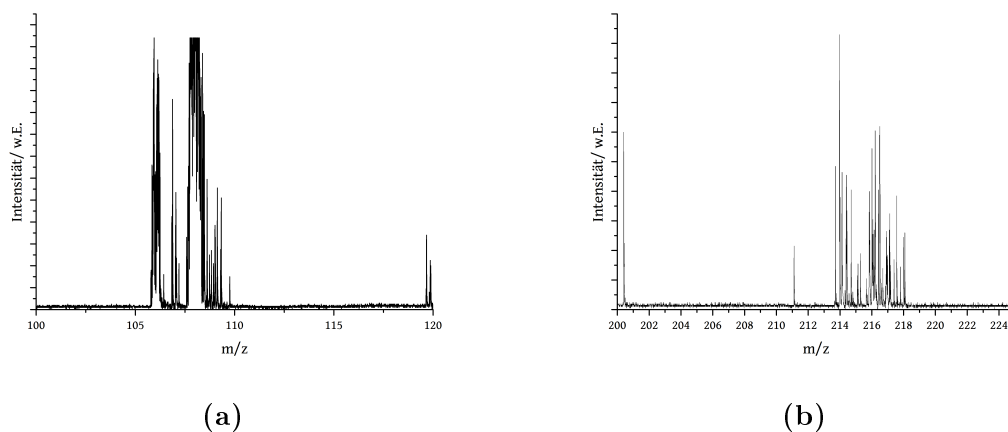


Abb. A.3.: (a) Massenspektrum von *m*-Xylol bei m/z 106 und von Anisol bei m/z 108, aufgenommen bei 274 nm. (b) Massenspektrum vom Anisol+*m*-Xylol-Cluster bei m/z 214 und dem Anisoldimer m/z 216, aufgenommen bei 274 nm.

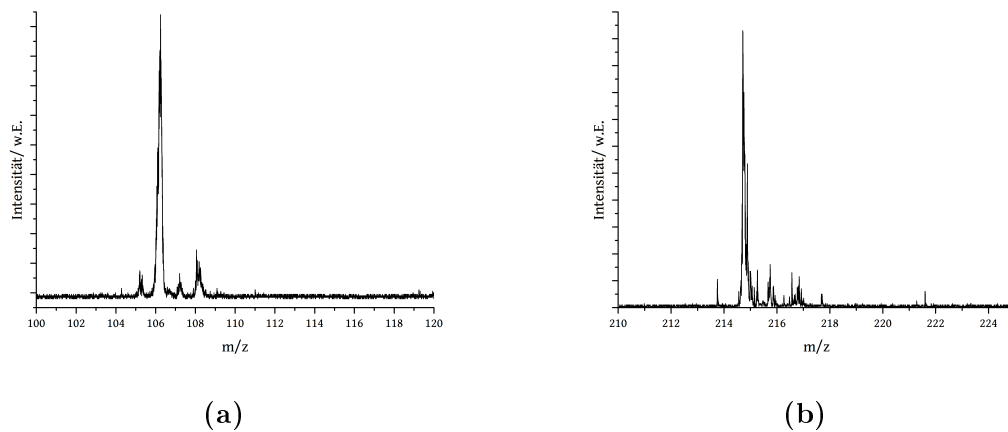


Abb. A.4.: (a) Massenspektrum von *p*-Xylol bei m/z 106 und von Anisol bei m/z 108, aufgenommen bei 272 nm. (b) Massenspektrum vom Anisol+*p*-Xylol-Cluster bei m/z 214 und dem Anisoldimer m/z 216, aufgenommen bei 272 nm.

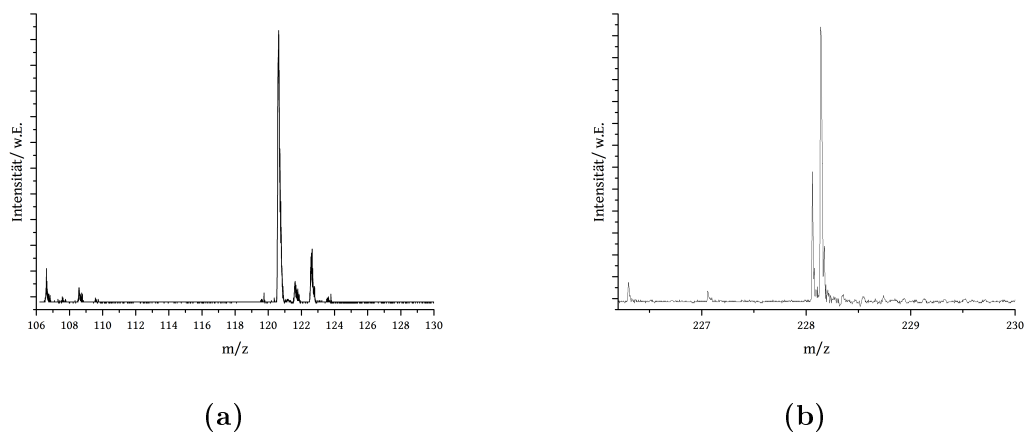


Abb. A.5.: (a) Massenspektrum von Mesitylen bei m/z 120, aufgenommen bei 273 nm. (b) Massenspektrum vom Anisol+Mesitylen-Cluster bei m/z 228, aufgenommen bei 276 nm.

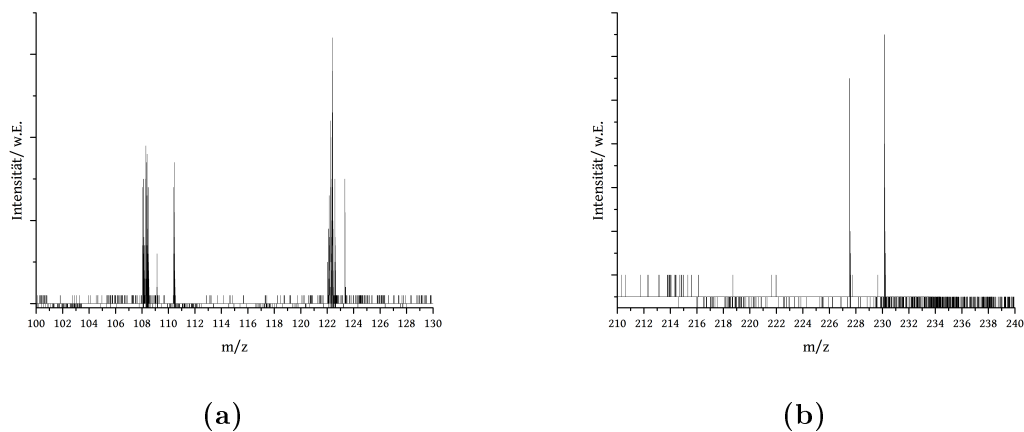


Abb. A.6.: (a) Massenspektrum von Phenetol bei m/z 122, aufgenommen bei 276,6 nm.
 (b) Massenspektrum vom Anisol+Phenetol-Cluster bei m/z 230, aufgenommen bei 274,0 nm.

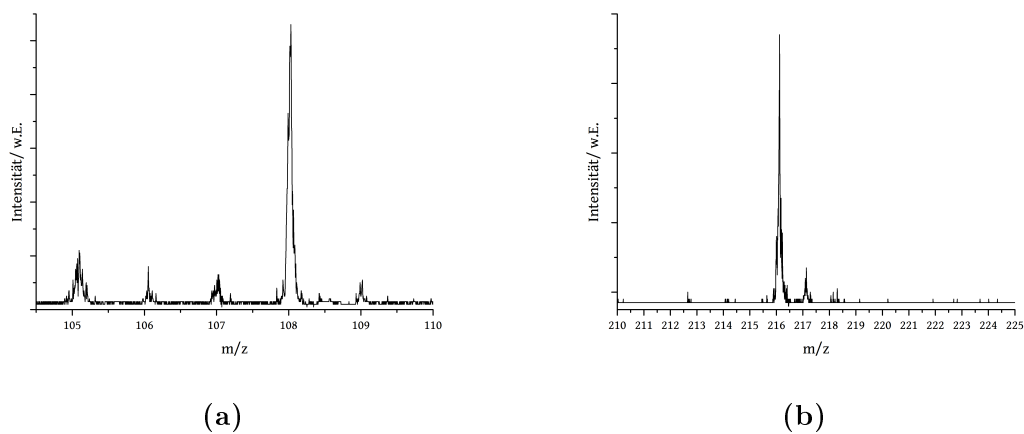
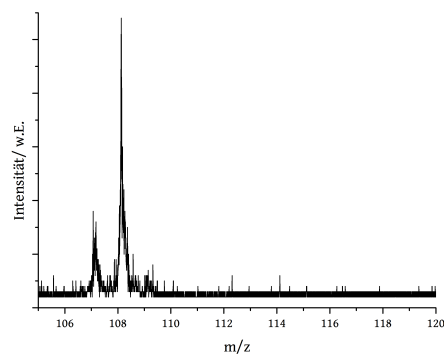
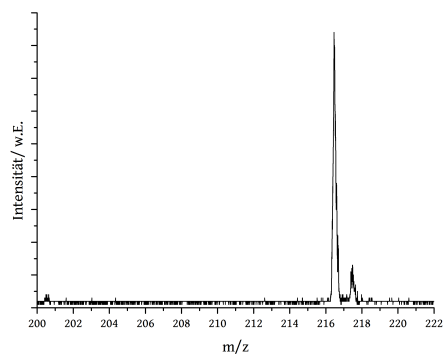


Abb. A.7.: (a) Massenspektrum von *o*-Kresol bei m/z 108, aufgenommen bei 276 nm.
 (b) Massenspektrum vom Anisol+*o*-Kresol-Cluster bei m/z 216, aufgenommen bei 277,7 nm.

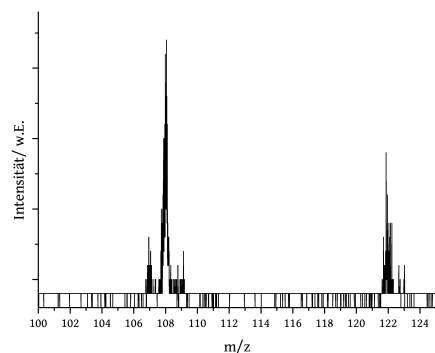


(a)

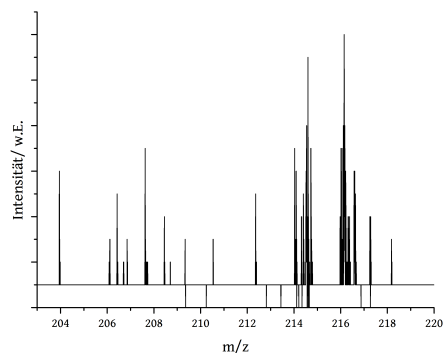


(b)

Abb. A.8.: (a) Massenspektrum von *m*-Kresol bei m/z 108, aufgenommen bei 277 nm.
(b) Massenspektrum vom Anisol+*m*-Kresol-Cluster bei m/z 216, aufgenommen bei 276 nm.



(a)



(b)

Abb. A.9.: (a) Massenspektrum von *p*-Kresol bei m/z 108, aufgenommen bei 277 nm.
(b) Massenspektrum vom Anisol+*p*-Kresol-Cluster bei m/z 216, aufgenommen bei 276 nm.

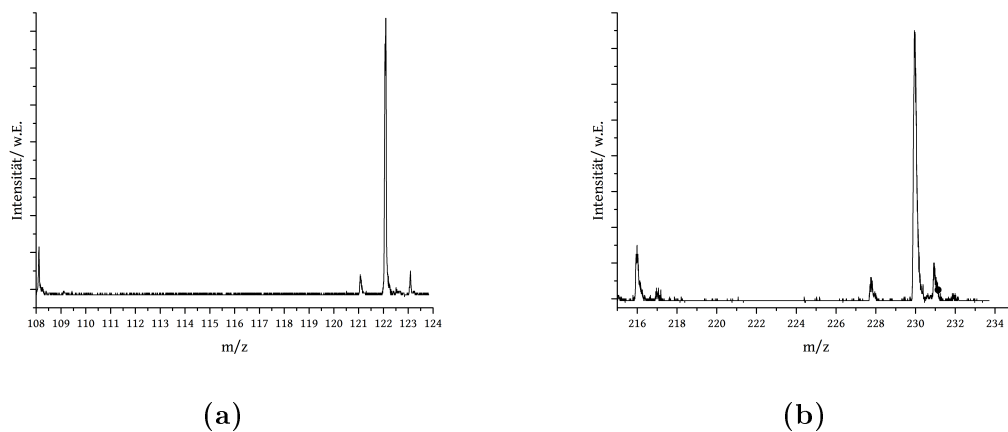


Abb. A.10.: (a) Massenspektrum von 2,5-Xylenol bei m/z 122, aufgenommen bei 279 nm. (b) Massenspektrum vom Anisol+2,5-Xylenol-Cluster bei m/z 230, aufgenommen bei 275 nm.

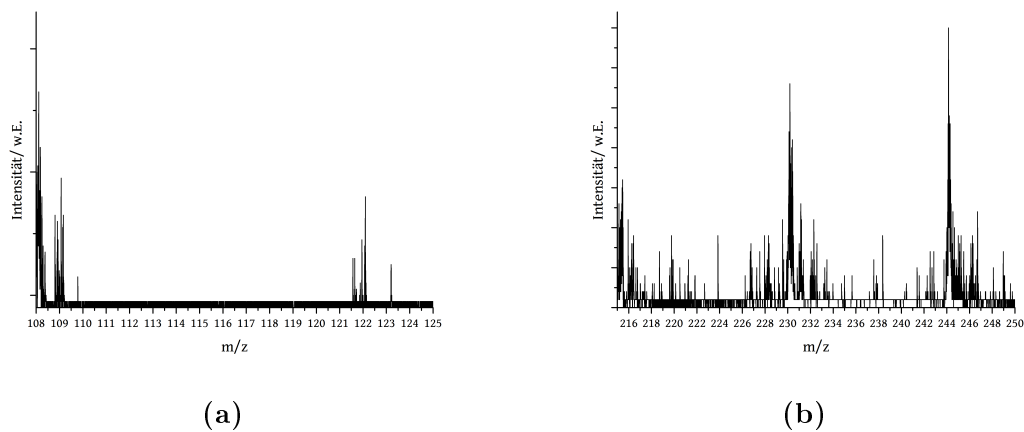


Abb. A.11.: (a) Massenspektrum von 2,4-Xylenol bei m/z 122, aufgenommen bei 280 nm. (b) Massenspektrum vom Anisol+2,4-Xylenol-Cluster bei m/z 230, aufgenommen bei 277,1 nm.

B. Zuordnung Anisol

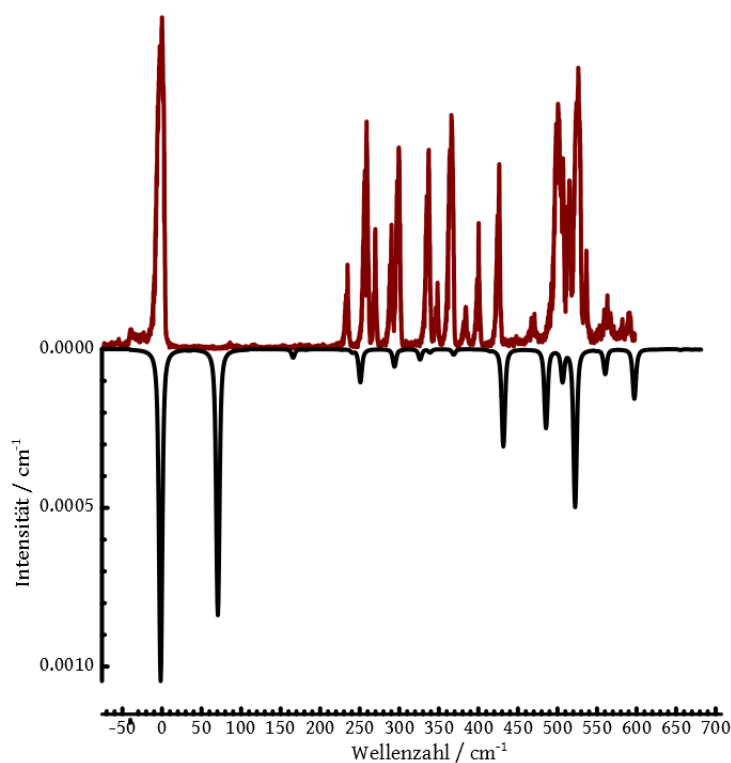


Abb. B.1.: Simulation des REMPI-Spektrums von Anisol. Oben in rot, gemessen. Unten in schwarz, simuliert. Das Signal bei 60 cm^{-1} taucht im gemessenen Spektrum nicht auf. Es ist der erste Oberton der 16a-Schwingung. Simulationstemperatur 7 K , Signalbreite 6 cm^{-1} .

Tabelle B.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisols.

| $\bar{\nu}_{exp} / \text{cm}^{-1}$ | Zuordnung | Beschreibung |
|------------------------------------|-----------|--------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 234 | | |
| 258 | ν_5 | 3 |
| 270 | | |

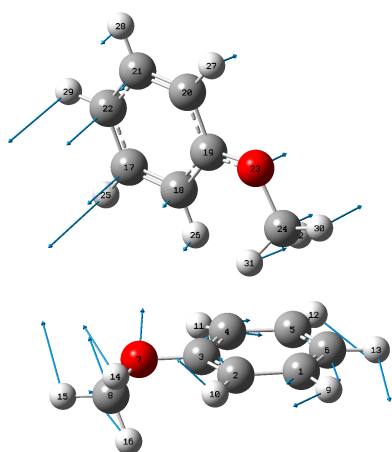
Tabelle B.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisols.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Beschreibung |
|-----------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 290 | | |
| 298 | ν_3 | $\sigma_2(\text{Me})^2$ |
| 336 | $\nu_1 + \nu_5$ | $16a^2+3$ |
| 348 | $\nu_3 + \nu_4$ | $\sigma_2(\text{Me})+10b$ |
| 377 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_5$ | $16a+\text{COC-Torsion}+3$ |
| 384 | $\nu_1 + \nu_3$ | $16a^2+ \sigma_2(\text{Me})$ |
| 400 | | |
| 425 | ν_8 | C-OC-bending |
| 456 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_5$ | $16a^3+\text{COC-Torsion}+3$ |
| 469 | $\nu_1 + \nu_7$ | $16a+ 16b$ |
| 501 | ν_9 | 6a |
| 515 | $\nu_1 + \nu_8$ | $16a^2+\text{C-O-C-bending}$ |
| 525 | ν_{11} | 6b |
| 536 | $\nu_1 + \nu_7$ | $16a^3+10a$ |
| 563 | $\nu_1 + \nu_9$ | $16a^2+6a$ |
| 591 | $\nu_1 + \nu_{11}$ | $16a^2+6b$ |

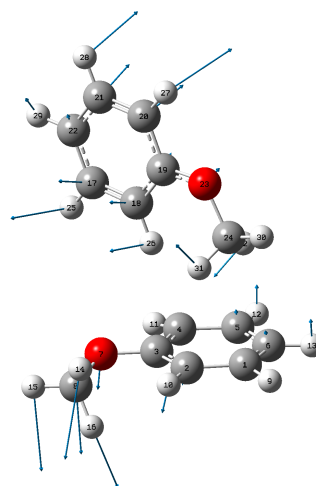
C. Zuordnung Anisoldimer

Tabelle C.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisoldimers.

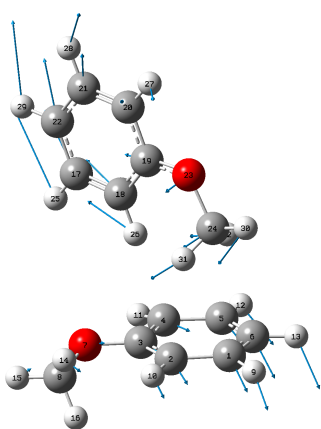
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung |
|-----------------------------------|------------------------------|
| 0 | 0 |
| 5 | ν_1^2 |
| 18 | ν_2 |
| 36 | $\nu_1 + \nu_2$ |
| 53 | $\nu_1^2 + \nu_2$ |
| 61 | $\nu_1^2 + \nu_3$ |
| 103 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3$ |
| 491 | $\nu_1^2 + \nu_{20}$ |
| 518 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{20}$ |



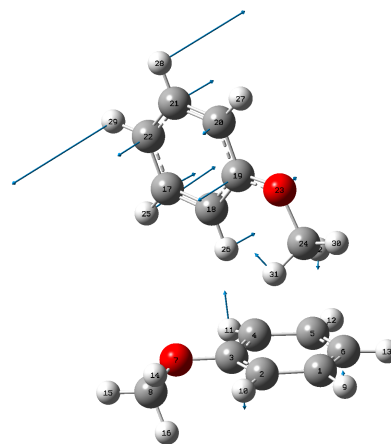
(a) $\nu_1 = \beta_2$.



(b) $\nu_2 = \rho_1$.



(c) $\nu_3 = \sigma$.



(d) $\nu_{20} = 4$ (Anisol-2).

Abb. C.1.: Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für das Anisoldimer.

D. Zuordnung Toluol

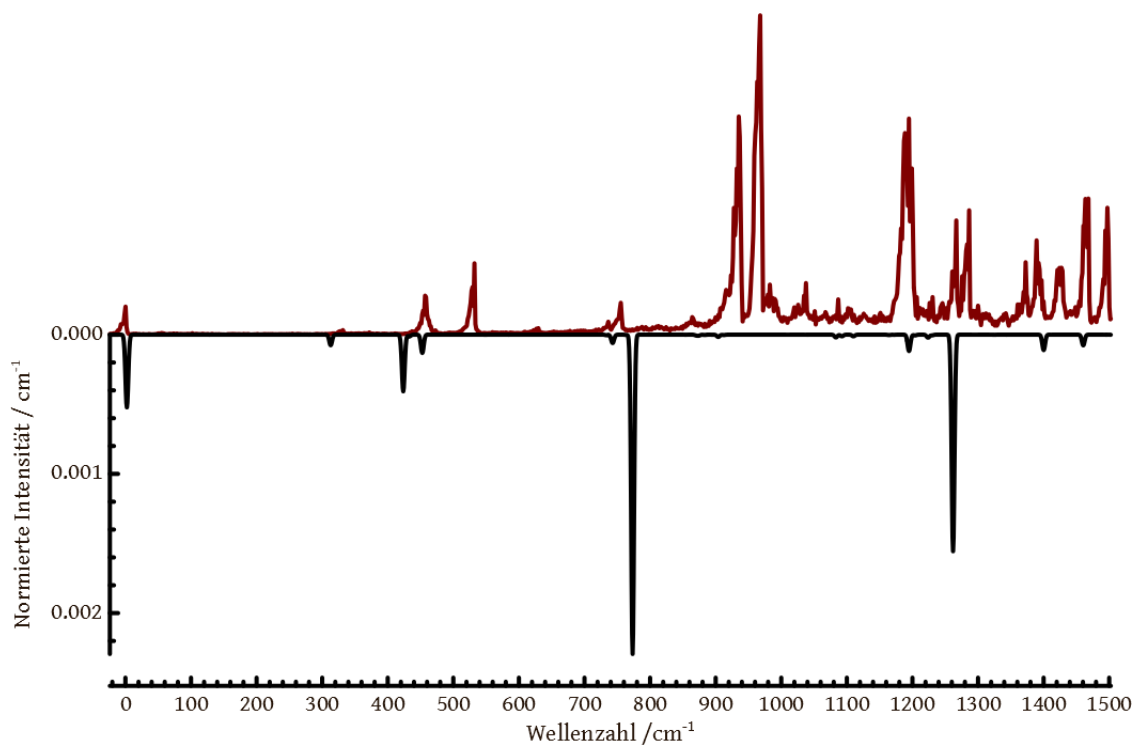


Abb. D.1.: Simulation des ReMPI-Spektrums von Toluol. Oben in rot, gemessen. Unten in schwarz, simuliert, Simulationstemperatur 50 K, Signalbreite 5 cm^{-1} .

Tabelle D.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Toluols.

| $\bar{\nu}_{exp} / \text{cm}^{-1}$ | Zuordnung | Beschreibung | Literatur [126, 127] |
|------------------------------------|-----------------|--------------|----------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 330 | ν_4 | 10b | - |
| 455 | - | | 6a |
| 530 | ν_7 | 6a | 6b |
| 624 | - | - | $16b^2$ |
| 733 | $\nu_4 + \nu_6$ | $10b + 4$ | $4 + 16b$ |

Tabelle D.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Toluols.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Beschreibung | Literatur [126, 127] |
|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 752 | ν_{13} | 19a | 4 + 16b |
| 865 | $\nu_5 + \nu_8, \nu_3^2 + \nu_7$ | 3 + 6b, 16a ² + 6a | - |
| 912 | ν_7^2 | 6a ² | |
| 924 | - | - | 16a + 17a |
| 932 | - | - | 19a |
| 964 | - | - | 12 |
| 1087 | $\nu_8 + \nu_9$ | 6b + 10a | - |
| 1087 | $\nu_4 + \nu_{13}$ | 4 + 19a | - |
| 1104 | $\nu_4 + \nu_{14}$ | 4 + 5 | - |
| 1190 | $\nu_3^2 + \nu_{13}$ | 16a ² + 19a | - |
| 1226 | $\nu_7 + \nu_{13}$ | 6a + 19a | - |
| 1262 | ν_{22} | 13 | 6b + 4 + 16b |
| 1384 | ν_{12}^2 | 17a | - |
| 1458 | - | - | 6b + 19a |
| 1463 | ν_{27} | 18a | - |
| 1492 | - | - | 6b + 12 |
| 1505 | $\nu_4 + \nu_6 + \nu_{13}$ | 10b + 4 + 19a | - |
| 1571 | $\nu_4 + \nu_{22}$ | 10b + 13 | |
| 1586 | - | | |

E. Zuordnung

Anisol+Toluol-Cluster

Tabelle E.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur I.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression |
|-----------------------------------|---|-------------|
| 20 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4^3 + \nu_5 + \nu_6^2$ | a |
| 52 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3$ | a^2 |
| 66 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4^2 + \nu_5^2 + \nu_6^2$ | b |
| 105 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3^3$ | b^2 |
| 171 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3^2 + \nu_7$ | c |
| 191 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4^3 + \nu_5^3 + \nu_6^2 + \nu_7$ | c^2 |
| 659 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4^2 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_{22}$ | |
| 673 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4^3 + \nu_5 + \nu_6^2 + \nu_{22}$ | |
| 707 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3^2 + \nu_{22}$ | |
| 754 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3^2 + \nu_{23}$ | d |
| 768 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3^3 + \nu_{23}$ | d^2 |
| 850 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3^2 + \nu_7 + \nu_{23}$ | e |
| 918 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3^3 + \nu_7^2 + \nu_{22}$ | |
| 939 | $\nu_1^2 + \xi + \nu_3^2 + \nu_7^2 + \nu_{23}$ | |
| 967 | $\nu_1^3 + \xi + \nu_3^3 + \nu_7^2 + \nu_{23}$ | e^2 |

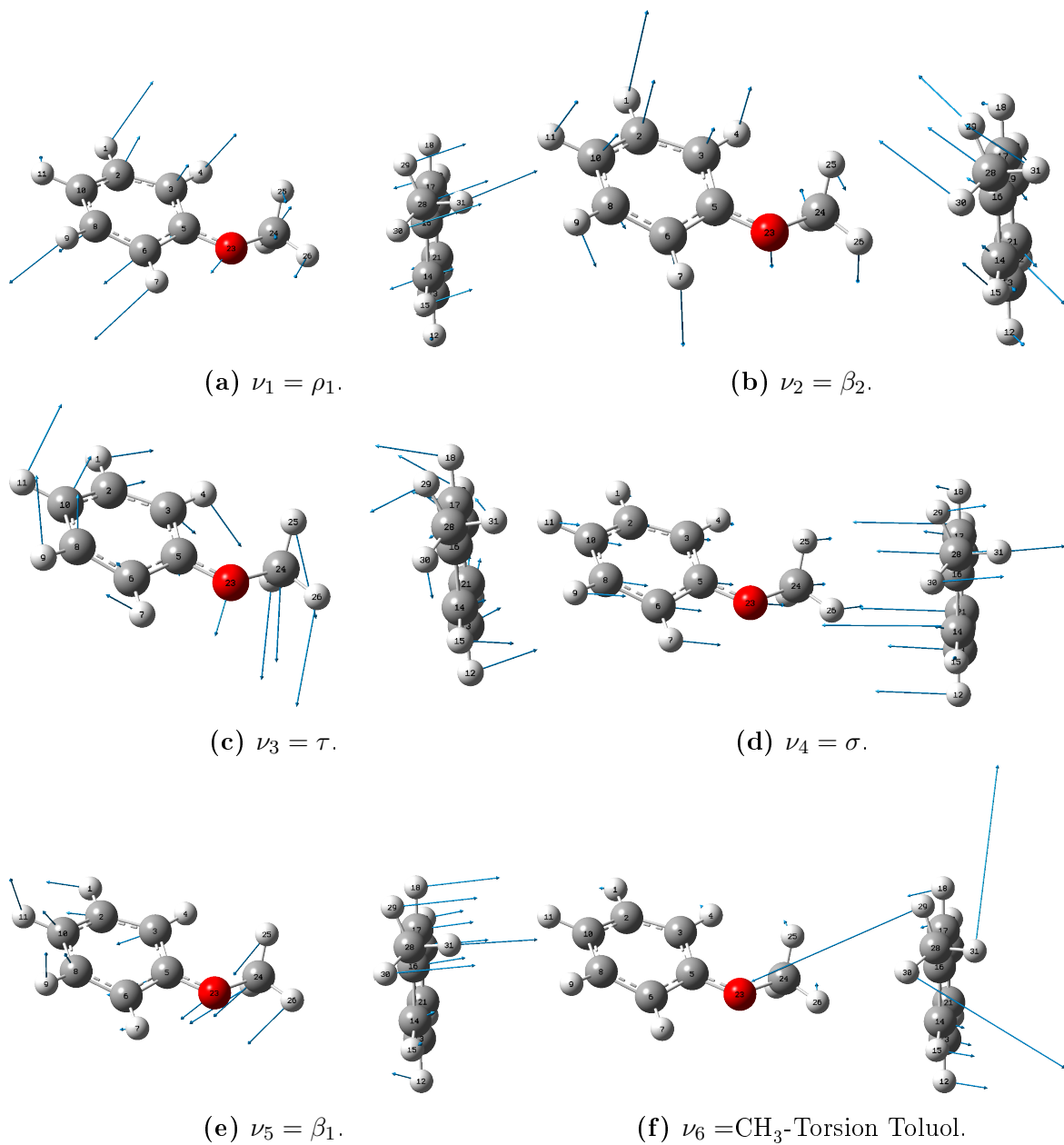


Abb. E.1.: Zugeordnete Normalschwingungen 1-6 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur I.

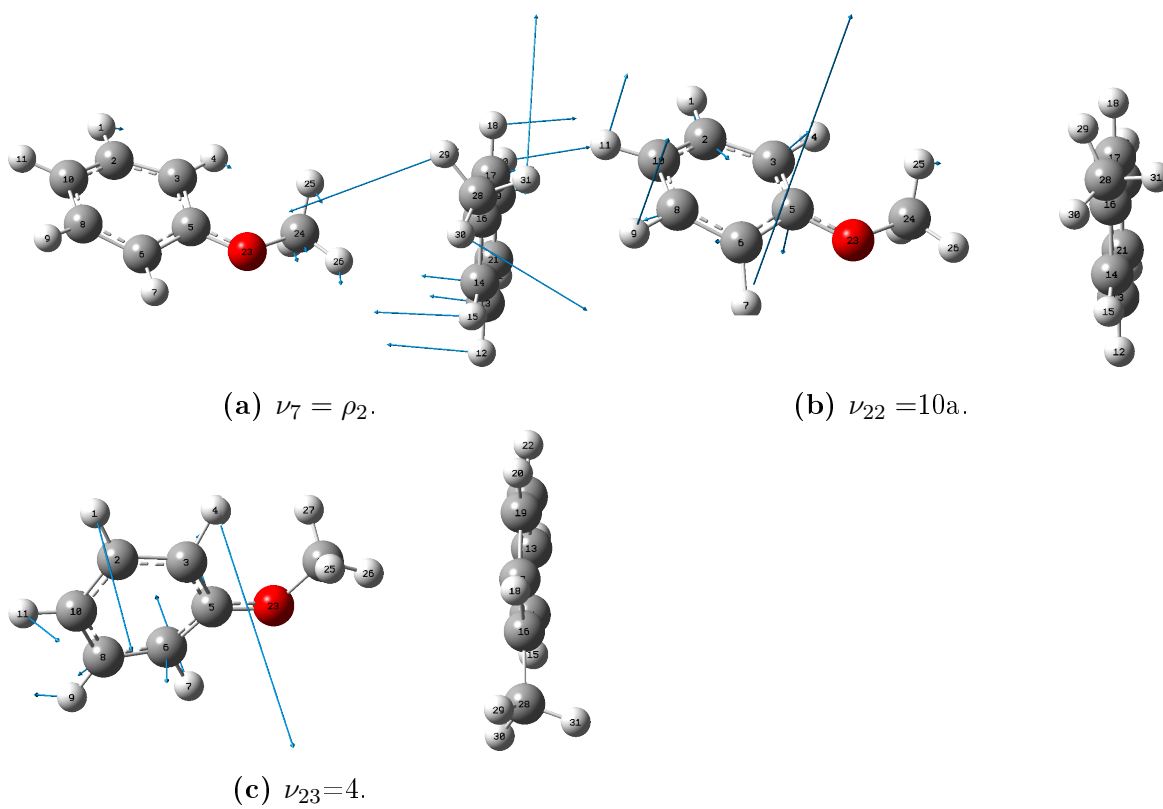


Abb. E.2.: Zugeordnete Normalschwingungen 7, 22 und 23 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur I.

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|-----------------------------------|---|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 204 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3$ | a | - | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4$ | 3 | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2 + \nu_4$ | - | a ² | a ² |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2$ | - | - | b ² |
| | $\nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4$ | 6 | b ² | - |
| 217 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4$ | $\nu_1 + 3$ | - | c ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3$ | a ² | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4$ | $\nu_1 + 6$ | c ² | - |
| 244 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4$ | $\nu_1^2 + 3$ | - | d ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4$ | $\nu_1^2 + 6$ | d ² | - |
| 254 | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4$ | b- ν_1 | b ³ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3$ | a ³ | - | b ³ |
| 277 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4$ | b | a ³ , c ³ | a ³ , c ³ |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4$ | $\nu_1^3 + 3$ | - | - |
| 299 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4$ | b ² | d ³ | d ³ |
| 323 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6$ | w | - | e ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_6$ | - | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6$ | x | e ² | - |
| 343 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8$ | - | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_8$ | - | - | f ² |
| | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_8$ | 21 | - | - |

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|----------------------------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5$ | - | - | - |
| 357 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6$ | w ² | - | g ² |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6$ | - | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6$ | x ² | g ² | - |
| 370 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6$ | c | e ³ | e ³ |
| 382 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_8$ | $\nu_1 + 21$ | - | h ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_8$ | - | - | f ³ |
| | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8$ | y | h ² | - |
| 397 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6$ | c ² | g ³ | g ³ |
| 403 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_8$ | $\nu_1^2 + 21$ | - | i ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8$ | y ² | i ² | - |
| 423 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6$ | c ³ | | - |
| 437 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8$ | d | h ³ | h ³ |
| 455 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_{10}$ | - | - | j ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8$ | d ² | i ³ | i ³ |
| 470 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8$ | d ³ | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | - | - | k |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6$ | - | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_6 + \nu_8$ | e | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_9$ | - | - | - |

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|-----------------------------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | 44 | - | l ² |
| 497 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_{10}$ | f | - | j ³ |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | $\nu_1 + 44$ | | m ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_6 + \nu_8$ | e ² | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6$ | - | - | |
| | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | ä | k ² | |
| 511 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_{10}$ | f ² | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | $\nu_1^2 + 44$ | | k ² |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | - | - | l ³ |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | ä ² | l ² | |
| 524 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | g | k ³ | m ³ |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_{10}$ | f ³ | - | - |
| 544 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | $\nu_1^3 + 44$ | | n ² |
| 557 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | g ² | l ³ | k ³ |
| 571 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8$ | g ³ | - | n ³ |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10}$ | - | - | o ² |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9$ | - | - | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| 585 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10}$ | h | - | - |
| 605 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$ | ü | - | p ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8$ | - | | q ² |

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|-----------------------------------|--|----------------------|---------------------|---------------------|
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_8 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$ | ö | m ² | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| 618 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10}$ | h ² | - | o ³ |
| 639 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$ | ü ² | - | r ² |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_9$ | - | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$ | ö ² | n ² | - |
| 646 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10}$ | h ³ | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8$ | i | - | q ³ |
| 659 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$ | $\nu_1 + \text{ö}^2$ | m ³ | p ³ |
| 673 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$ | i ² | n ³ | r ³ |
| 693 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$ | i ³ | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | - | - | s |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9$ | - | - | t ² |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | j | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | 83 | - | - |
| 709 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | $\nu_1 + 83$ | - | u ² |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_{10}$ | - | - | - |

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|-----------------------------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | j ² | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | I | o ² | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9$ | 88 | - | - |
| 727 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | $\nu_1^2 + 83$ | - | s ² |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9$ | $\nu_1 + 88$ | - | t ³ |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | I ² | p ² | - |
| 752 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | $\nu_1^3 + 83$ | - | v ² |
| 765 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | k | o ³ | u ³ |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9$ | $\nu_1^2 + 88$ | - | - |
| 790 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | k ² | p ³ | s ³ |
| 809 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | k ³ | - | v ³ |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | l | - | - |
| 822 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | II ² | - | w ² |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | l ³ | - | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9$ | m | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | - | q ² | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | 103 | - | - |
| 852 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1 + 103$ | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9$ | m ² | - | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | II ³ | - | - |

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|----------------------------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| 884 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$ | - | q^3 | w^3 |
| 898 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1^3 + 103$ | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | n | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | o | - | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | 111 | - | x^2 |
| 917 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1 + 111$ | - | y^2 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | n^2 | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | o^2 | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | III | r^2 | - |
| 939 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1^2 + 111$ | - | z^2 |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | 117 | - | x^3 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | III^3 | s^2 | - |
| 953 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1 + 117$ | r^3 | y^3 |
| 967 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | p^2 | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - | - | \ddot{a} |
| 974 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1^2 + 117$ | s^3 | z^3 |
| 980 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | p^3 | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - | - | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | 125 | - | \ddot{o}^2 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | - | \ddot{u}^2 |
| 994 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1^3 + 117$ | - | - |

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|-----------------------------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1008 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1 + 125$ | - | \ddot{a}^2 |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | q | - | - |
| 1036 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1^2 + 125$ | - | \mathfrak{f}^2 |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | 131 | - | \ddot{o}^3 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | q^2 | - | \ddot{u}^3 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - | t^2 | - |
| 1056 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1 + 131$ | - | \ddot{a}^3 |
| 1084 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1^2 + 131$ | t^3 | \mathfrak{f}^3 |
| 1105 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | $\nu_1^3 + 131$ | - | |
| 1133 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | r^2 | - | - |
| 1147 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | r^3 | - | - |
| 1168 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | IV | - | I^2 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - | - | II^2 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | - | - |
| 1185 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | s^2 | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | V | u^2 | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{12}$ | - | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - | v^2 | - |
| 1202 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | IV^2 | - | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | 148 | - | - |

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|-----------------------------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | s^3 | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | V^2 | w^2 | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - | - | III^2 |
| 1223 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | $\nu_1 + 148$ | u^3 | I^3 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | t^2 | v^3 | II^3 |
| 1237 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | w^3 | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10}$ | t^3 | - | III^3 |
| 1256 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | - | - |
| 1265 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | VI | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | v^2 | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10} + 1\nu_2^2$ | u | - | - |
| 1265 | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | VII | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | - | - |
| 1303 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | VI^2 | - | IV^2 |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | 163 | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10} + 1\nu_2^2$ | u^2 | - | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | - | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | v^3 | - | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | VII^2 | x^2 | - |
| 1336 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | $\nu_1^2 + 163$ | x^3 | IV^3 |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | - | - |

Tabelle E.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur II.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Progression ν_1 | Progression ν_2 | Progression ν_3 |
|-----------------------------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1357 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | $\nu_1^3 + 163$ | - | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - | - | - |

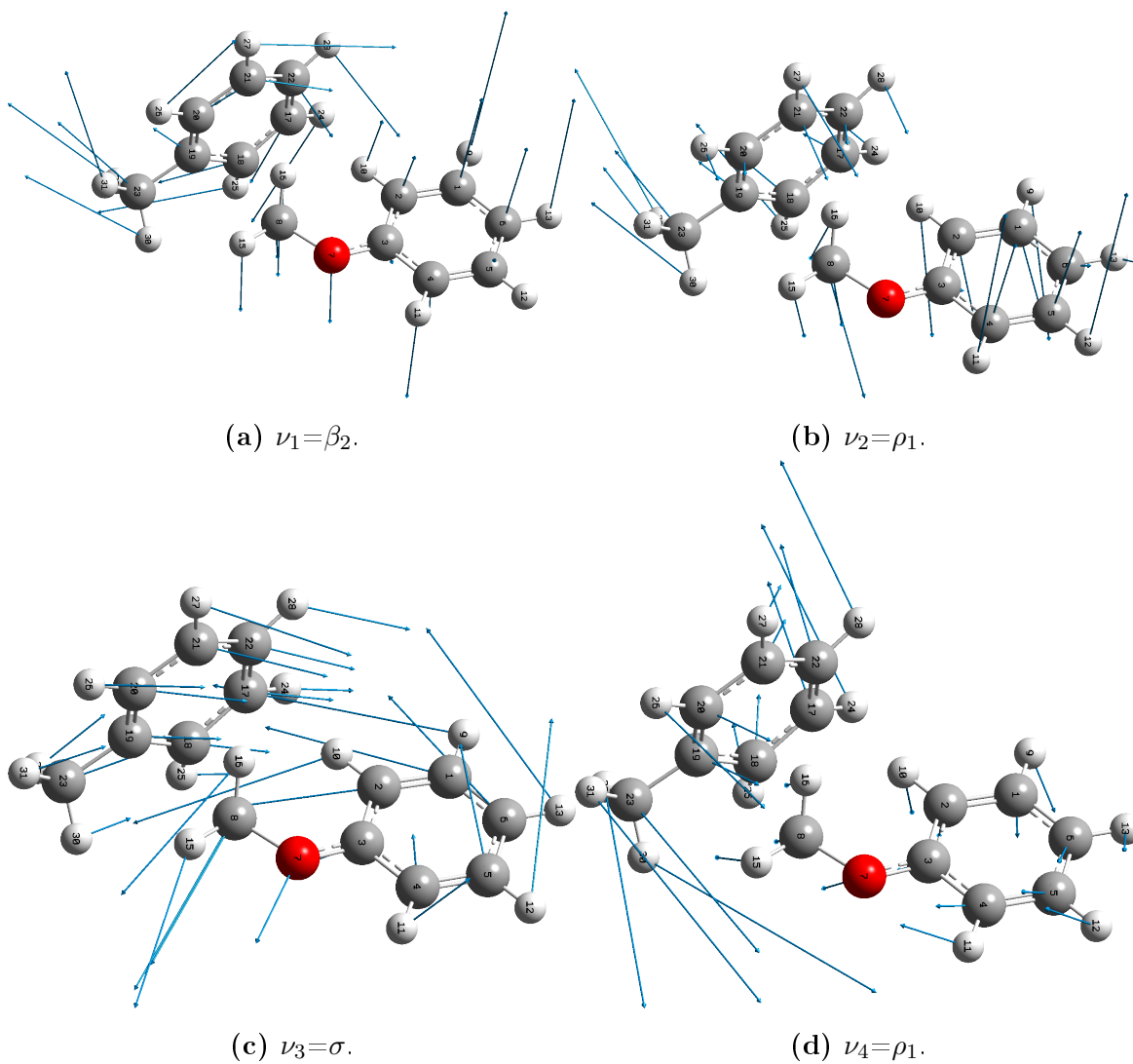


Abb. E.3.: Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur II.

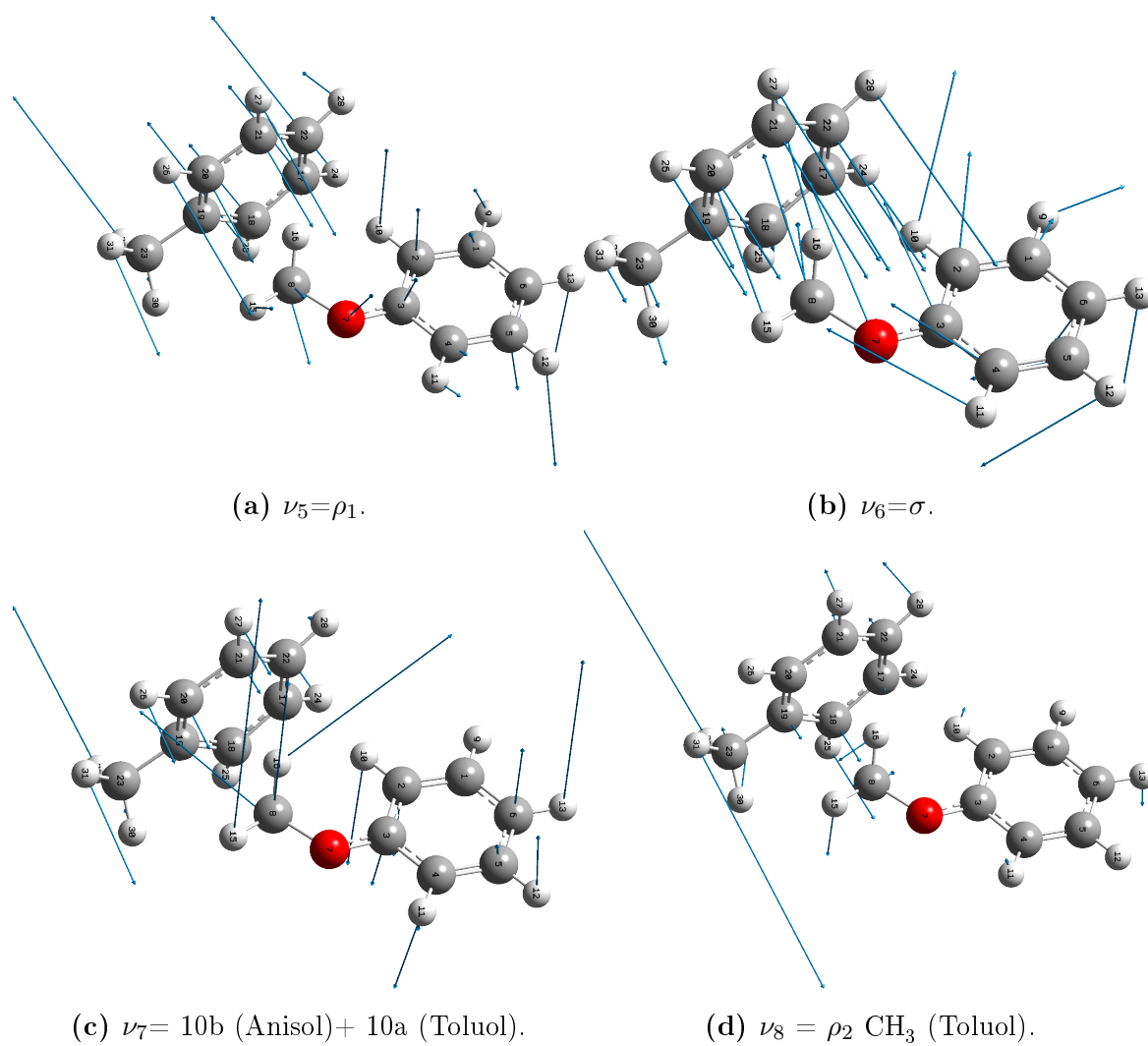


Abb. E.4.: Zugeordnete Normalschwingungen 5-8 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur II.

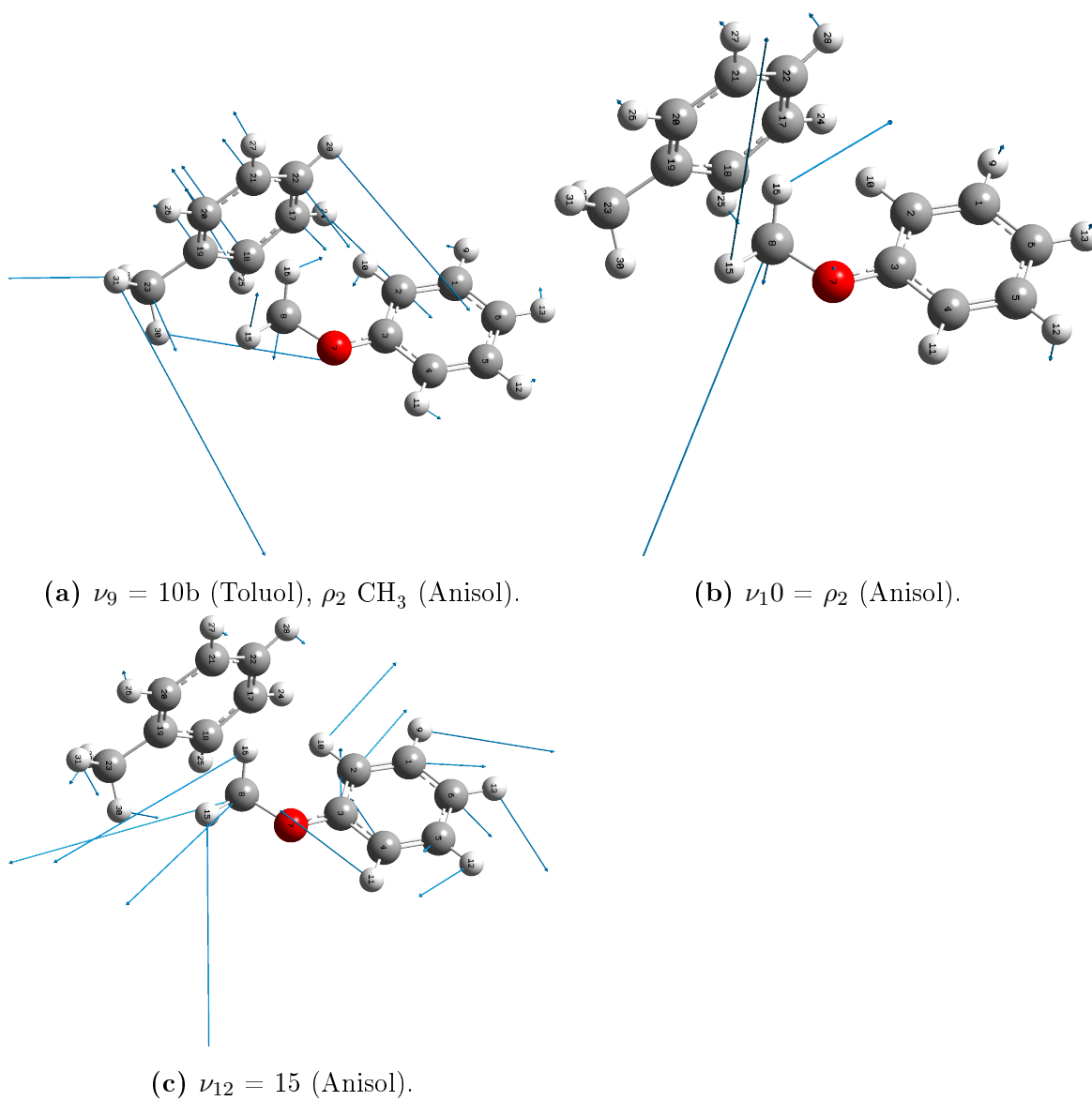
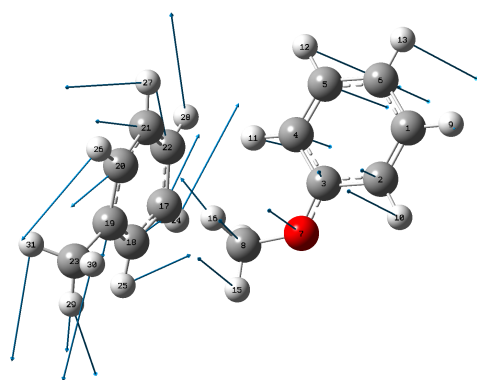


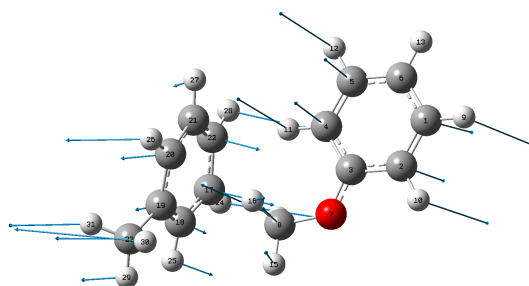
Abb. E.5.: Zugeordnete Normalschwingungen 9, 10 und 12 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur II.

Tabelle E.3.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+Toluol-Clusters, Struktur III.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 0 |
| 13 | ν_1^2 |
| 68 | ν_3^2 |
| 72 | ν_2^2 |
| 118 | ν_4^2 |
| 151 | $\nu_1^2 + \nu_4^2$ |
| 171 | $\nu_2^2 + \nu_3^2$ |
| 191 | ν_5^2 |
| 204 | $\nu_2^2 + \nu_4^2$ |
| | $\nu_3^2 + \nu_4^2$ |
| 277 | $\nu_2^2 + \nu_5^2$ |
| | $\nu_3^2 + \nu_5^2$ |
| 323 | $\nu_4^2 + \nu_5^2$ |
| 357 | $\nu_2^2 + \nu_3^2 + \nu_5^2$ |
| 403 | $\nu_2^2 + \nu_4^2 + \nu_5^2$ |
| | $\nu_3^2 + \nu_4^2 + \nu_5^2$ |

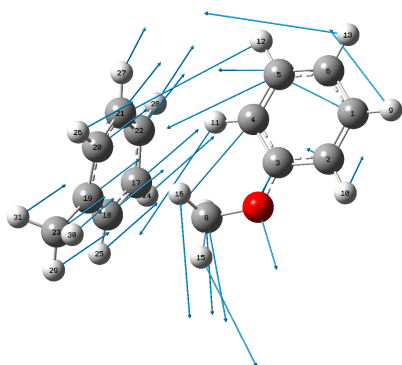


(a) $\nu_1 = \beta_2$.

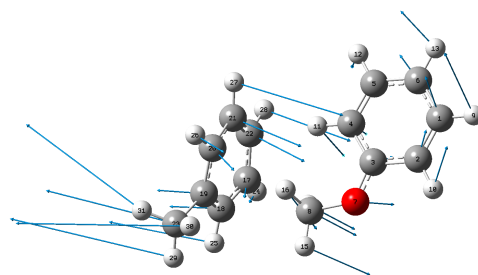


(b) $\nu_2 = \rho_1$.

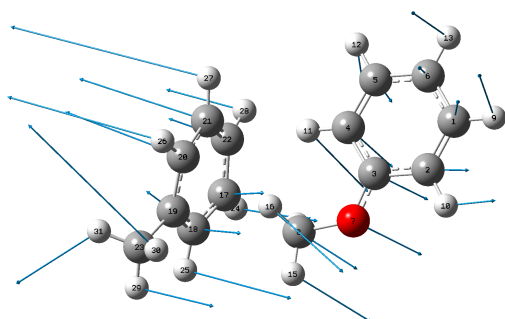
Abb. E.6.: Zugeordnete Normalschwingungen 1-2 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur III.



(a) $\nu_3 = \sigma$.



(b) $\nu_4 = \rho_1$.



(c) $\nu_5 = \rho_1$.

Abb. E.7.: Zugeordnete Normalschwingungen 3-5 für den Anisol+Toluol-Cluster, Struktur III.

F. *o*-Xylol Zuordnung

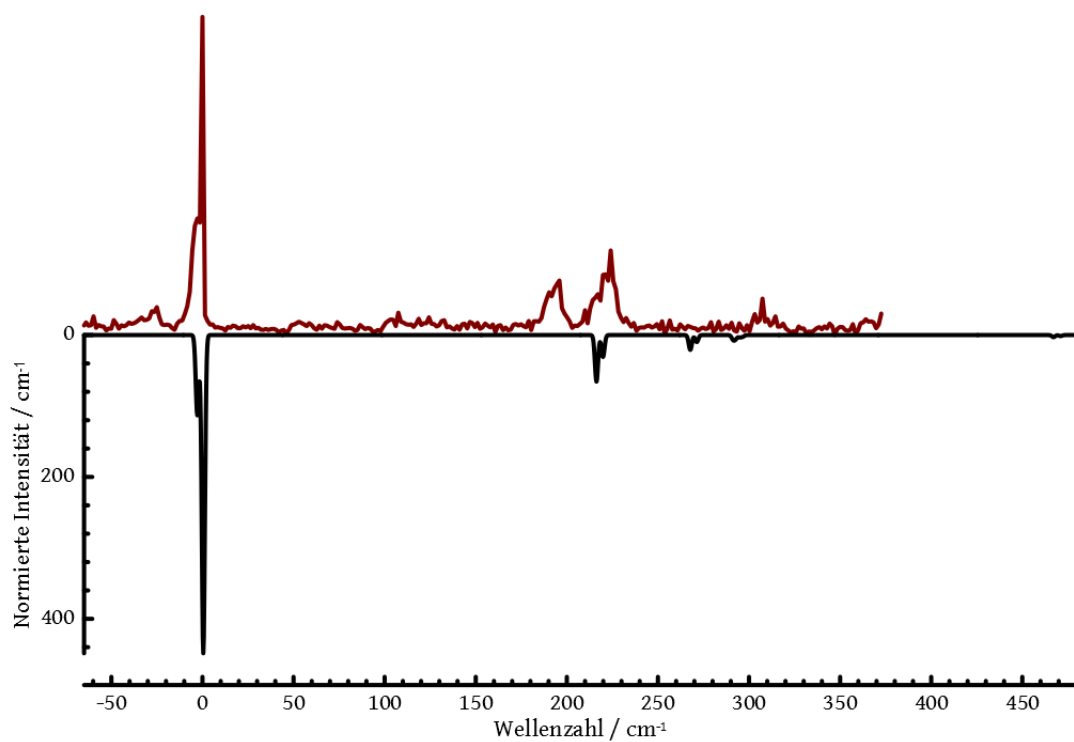


Abb. F.1.: Simulation des REMPI-Spektrums von *o*-Xylol. Oben in rot, gemessen. Unten in schwarz, simuliert. Simulationstemperatur 10 K, Signalbreite 5 cm^{-1} .

Tabelle F.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des *o*-Xylol.

| $\bar{\nu}_{exp} / \text{cm}^{-1}$ | Zuordnung | Literatur [74, 146] |
|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 3 | ρ_2^2 | - |
| 193 | 10b | 180 |
| 220 | ρ_2^2 (gegengleich) | - |
| 223 | $\rho_2^2 + \rho_2^2$ (gegengleich) | - |

Tabelle F.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des *o*-Xylol.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Literatur [74, 146] |
|-----------------------------------|-----------|---------------------|
| 317 | 10a | 325 |

Tabelle F.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*o*-Xylol-Clusters, Struktur I.

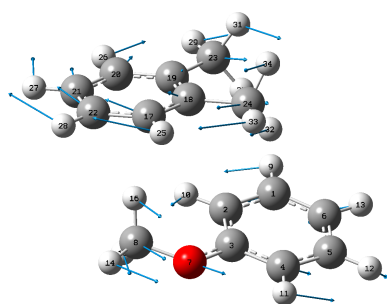
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| 0 | ν_2 |
| 17 | 0 |
| 21 | $\nu_1^2 + \nu_2$ |
| 29 | ν_2^2 |
| 35 | $\nu_2 + \nu_3$ |
| 43 | $\nu_1^2 + \nu_2^2$ |
| 50 | ν_2^3 |
| 56 | $\nu_2^2 + \nu_3$ |
| 56 | $\nu_1 + \nu_2^3$ |
| 65 | $\nu_1^2 + \nu_2^3$ |
| 69 | $\nu_1^3 + \nu_2^3$ |
| 77 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3$ |
| 84 | $\nu_2^3 + \nu_4$ |

Tabelle F.3.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*o*-Xylol-Clusters, Struktur III.

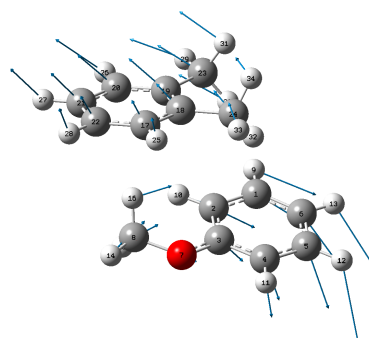
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung |
|-----------------------------------|-----------|
| 0 | 0 |
| 29 | ν_1^2 |
| 32 | ν_2^2 |
| 50 | ν_3^2 |
| 65 | ν_4^2 |

Tabelle F.3.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*o*-Xylol-Clusters, Struktur III.

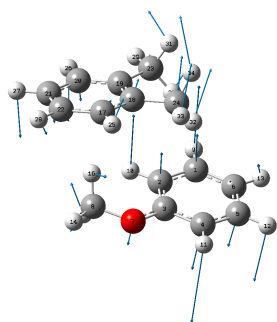
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung |
|-----------------------------------|--------------|
| 759 | ν_{17}^2 |
| 821 | ν_{18}^2 |



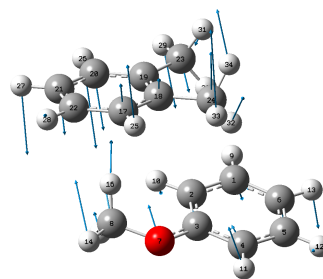
(a) $\nu_1 = \beta_2$.



(b) $\nu_2 = \sigma$.

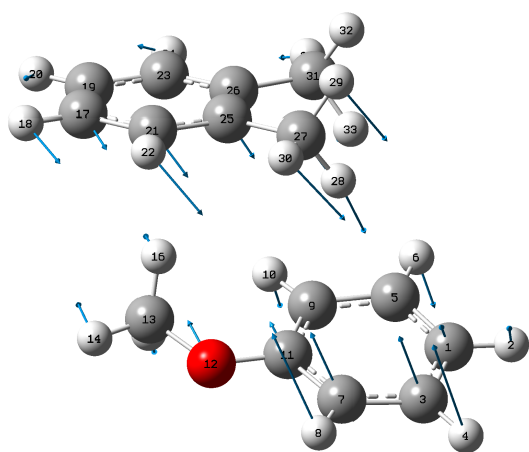


(c) $\nu_3 = \rho_2$.

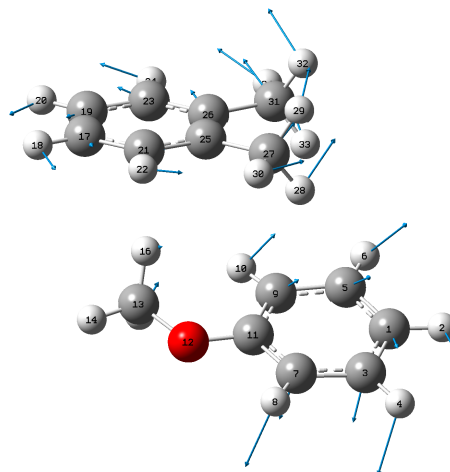


(d) $\nu_4 = \rho_1$.

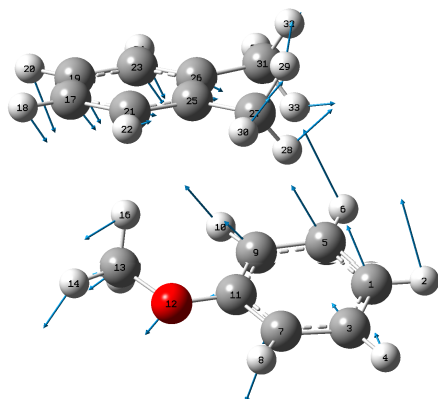
Abb. F.2.: Zugeordnete Normalschwingungen für Anisol+*o*-Xylol-Cluster, Struktur I.



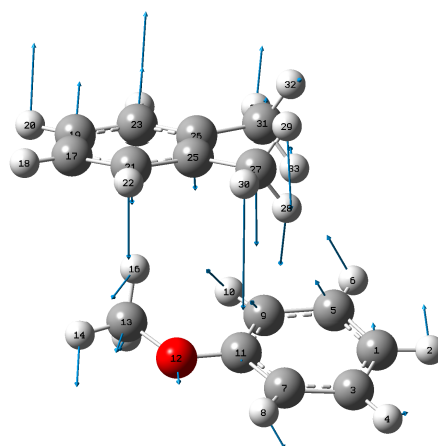
(a) $\nu_1 = \sigma$.



(b) $\nu_2 = \beta_2$.

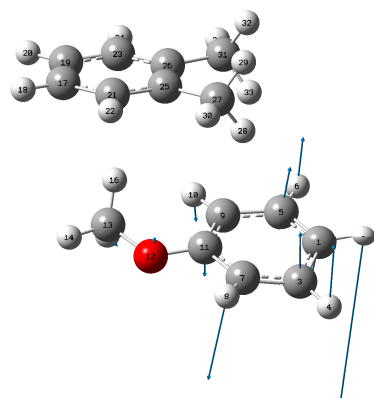


(c) $\nu_3 = \tau$.

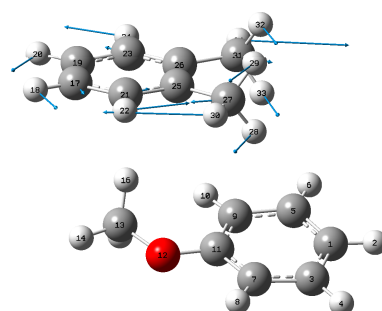


(d) $\nu_4 = \rho_1$.

Abb. F.3.: Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für Anisol+*o*-Xylol-Cluster, Struktur III.



(a) $\nu_{17} = 4$.



(b) $\nu_{18} = 9b$.

Abb. F.4.: Zugeordnete Normalschwingungen 17-18 für den Anisol+*o*-Xylol-Cluster, Struktur III.

G. *m*-Xylol Zuordnung

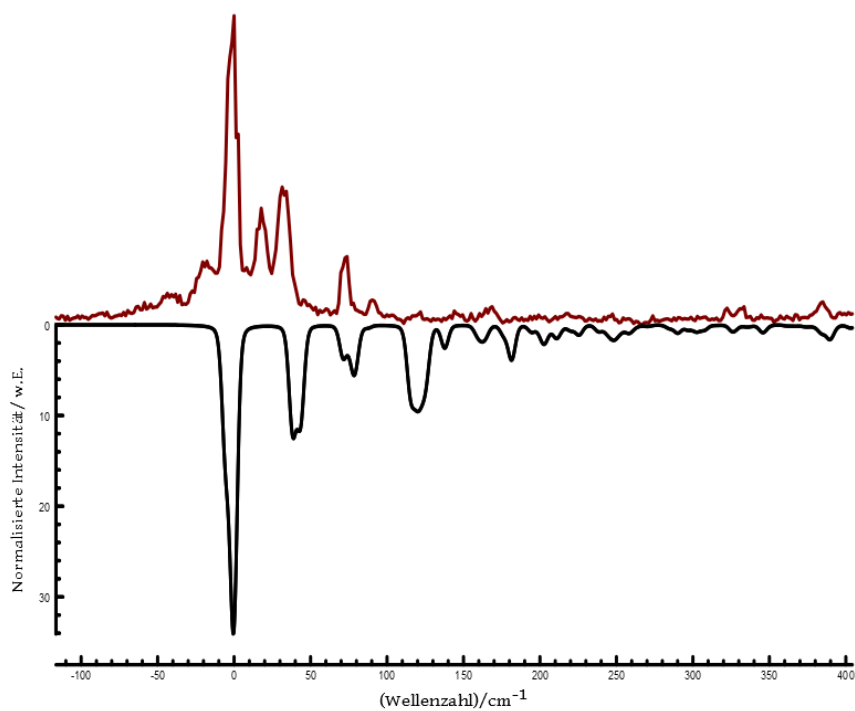


Abb. G.1.: Simulation des *m*-Xylol-Spektrums (schwarz) im Vergleich zum gemessenen Spektrum (rot) Simulationstemperatur 10 K, Signalbreite 2 cm^{-1} .

Tabelle G.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des *m*-Xylols.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [74, 146] |
|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0 | 0-0 | 0 |
| 18 | CH ₃ -Torsion | CH ₃ -Torsion |
| 31 | CH ₃ -Torsion | CH ₃ -Torsion |
| 74 | CH ₃ -Torsion | CH ₃ -Torsion |
| 90 | 10b | Torsion |
| 333 | 16b | C–CH ₃ -Streck |

Tabelle G.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des *m*-Xylols.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [74, 146] |
|-----------------------------------|--------------|---------------------|
| 385 | 15 | - |
| 427 | 9b | - |
| 452 | 6b | - |
| 467 | 6a | 6a |
| 486 | - | - |
| 502 | - | - |
| 522 | - | - |
| 542 | - | - |
| 553 | 11 | 11 |
| 580 | 10a | - |
| 676 | 1 | 1 |

H. *p*-Xylol Zuordnung

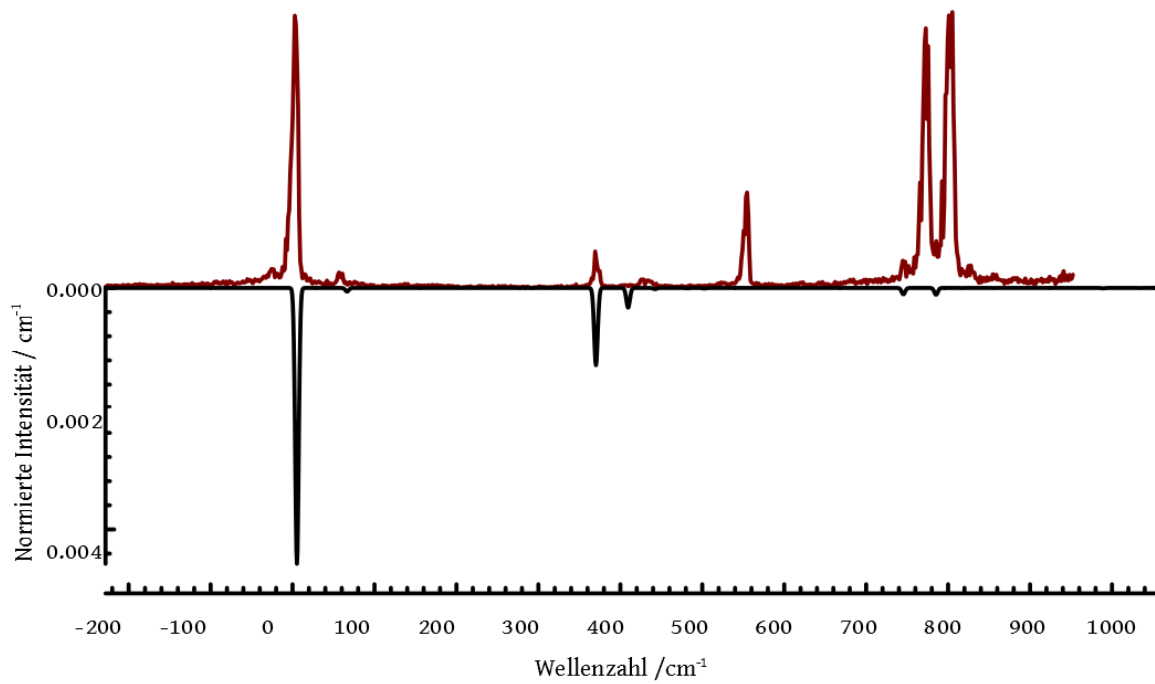


Abb. H.1.: Simulation des *p*-Xylol-Spektrums (schwarz) im Vergleich zum gemessenen Spektrum (rot), Simulationstemperatur 10 K, Signalbreite 5 cm^{-1} .

Tabelle H.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des *p*-Xylols.

| $\bar{\nu}_{exp} / \text{cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [74] |
|------------------------------------|--------------|----------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 55 | ρ_2 | - |
| 369 | 1 | - |
| 402 | - | 12 |
| 427 | 6a | - |
| 682 | - | 12 |

Tabelle H.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des *p*-Xylols.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [74] |
|-----------------------------------|----------------|----------------|
| 748 | 1 ² | - |
| 773 | - | - |
| 785 | 6a + 1 | - |
| 802 | - | 17b |

I. Anisol+*p*-Xylol-Cluster

Zuordnung

Tabelle I.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Progression |
|-----------------------------------|--|----------------|
| 281 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_4^2 + \nu_5$ | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6$ | z |
| | $\nu_2^2 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6$ | - |
| 301 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6$ | z ² |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ | w |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^2 + \nu_3^2 + \nu_6$ | - |
| 308 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6$ | - |
| 317 | ι | - |
| 332 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ | w ² |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6$ | z ³ |
| 340 | $\nu_1 + \iota$ | - |
| 358 | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ | w ³ |
| 373 | $\nu_1^2 + \iota$ | - |
| 394 | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_9$ | y |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_9$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7$ | - |
| 412 | $\nu_1^3 + \iota$ | - |
| 427 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_{10}$ | |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_{10}$ | |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_9$ | y ² |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_9$ | |
| | $\nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10}$ | |

Tabelle I.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Progression |
|-----------------------------------|--|----------------|
| 432 | $\nu_1 + \iota + \nu_5$ | |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_7$ | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7$ | - |
| 480 | $\nu_1 + \iota + \nu_7$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10}$ | - |
| 494 | $\nu_1 + \iota + \nu_9$ | - |
| 507 | $\nu_1 + \iota + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_7$ | - |
| 524 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_9$ | - |
| 540 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_{10}$ | - |
| 558 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_9$ | - |
| 562 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_{10}$ | - |
| 566 | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7$ | a |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_{11}$ | - |
| 579 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_9 + \nu_{10}$ | u |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | x |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{10}$ | t |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_9$ | |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_9$ | v |
| 600 | $\nu_1 + \iota + \nu_{12}$ | |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7$ | a ² |
| 602 | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{10}$ | |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | s |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_9$ | v ² |
| 613 | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | x ² |

Tabelle I.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Progression |
|-----------------------------------|--|----------------|
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{11}$ | |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_9 + \nu_{10}$ | u ³ |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{10}$ | t ² |
| 621 | $\nu_1^2 + \nu + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \nu + \nu_7 + \nu_9$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - |
| 635 | $\nu_1 + \nu + \nu_7 + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10}$ | s ² |
| 638 | $\nu_1 + \nu + \nu_7 + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| 657 | $\nu_1 + \nu + \nu_9 + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu + \nu_7 + \nu_9$ | - |
| 668 | $\nu_1^2 + \nu + \nu_7 + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_1 + \nu + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_1 + \nu + \nu_9 + \nu_{11}$ | - |
| 687 | $\nu_1^2 + \nu + \nu_9 + \nu_{10}$ | - |
| 698 | $\nu_1^2 + \nu + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu + \nu_7 + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu + \nu_7 + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{12}$ | - |
| 715 | $\nu_1^3 + \nu + \nu_9 + \nu_{10}$ | - |
| 727 | $\nu_1 + \nu + \nu_7 + \nu_{12}$ | b |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \nu + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| 742 | $\nu_1 + \nu + \nu_9 + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9$ | - |
| 750 | $\nu_1 + \nu + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |

Tabelle I.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Progression |
|-----------------------------------|---|----------------|
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_7 + \nu_{12}$ | b ² |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{10}$ | - |
| 770 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_9 + \nu_{12}$ | - |
| 775 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| 795 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_9 + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| 803 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - |
| 808 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11} +$ | - |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{12}$ | c |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 824 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | r ² |
| 838 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{12}$ | c ² |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11}$ | - |
| 850 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | p |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | o |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | r ³ |
| 870 | $\nu_1 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{12}$ | c ³ |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |

Tabelle I.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters.

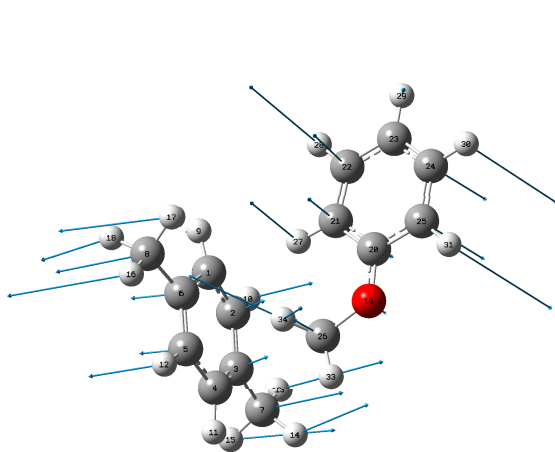
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Progression |
|-----------------------------------|---|----------------|
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| 874 | $\nu_1 + \iota + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | p ² |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11}$ | - |
| 879 | $\nu_1 + \iota + \nu_7 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | d |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | o ³ |
| 896 | $\nu_1 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10}$ | - |
| 920 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| 934 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | d ² |
| | $\nu_2^3 + \iota + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| 960 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| 968 | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{12}$ | e |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_9 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 983 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{12}$ | e ² |
| 1001 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | f ² |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | g ² |
| 1022 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{12}$ | e ³ |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | |
| 1032 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | f ³ |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | - |

Tabelle I.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters.

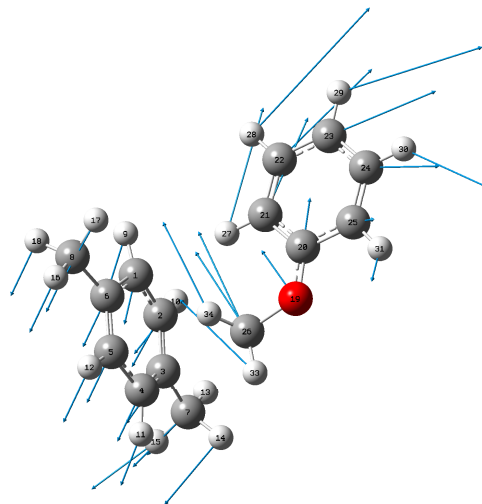
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Progression |
|-----------------------------------|---|-------------|
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | g^3 |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 1036 | $\nu_1 + \iota + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 1042 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_9 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^2 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 1055 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | h^2 |
| 1078 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11}$ | h^3 |
| 1084 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 1098 | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | k |
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 1106 | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | l |
| | $\nu_1^3 + \nu_2^3 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | - |
| 1114 | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 1142 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | k^2 |
| 1147 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | l^2 |
| | $\nu_1 + \iota + \nu_5 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 1153 | $\nu_1^2 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| | $\nu_2^3 + \nu_3^2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ | - |
| 1170 | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{10} + \nu_{12}$ | k^3 |

Tabelle I.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*p*-Xylol-Clusters.

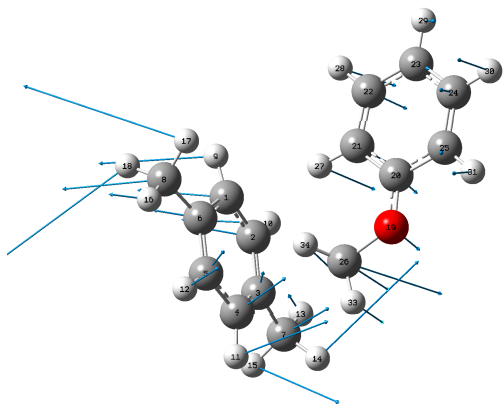
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Progression |
|-----------------------------------|---|-------------|
| | $\nu_1^3 + \iota + \nu_5 + \nu_7 + \nu_9 + \nu_{11} + \nu_{12}$ | 1^3 |



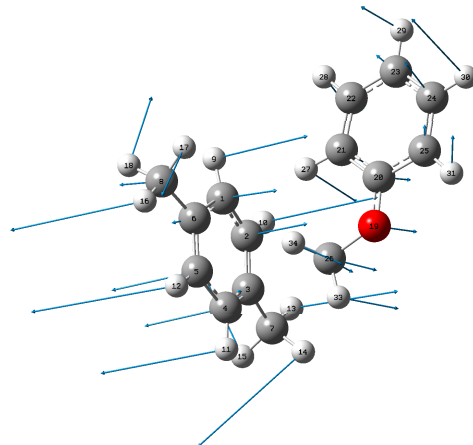
(a) $\nu_2 = \rho_1$.



(b) $\nu_3 = \sigma$.

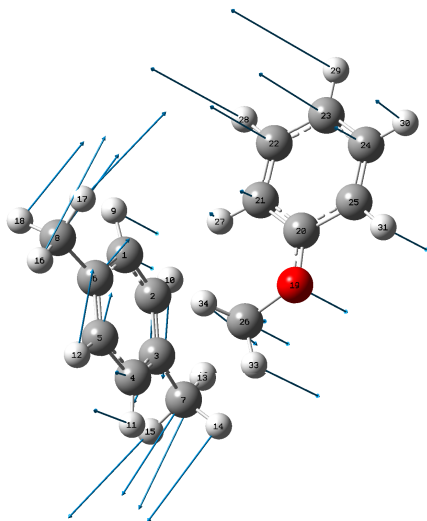


(c) $\nu_4 = \rho_1$.

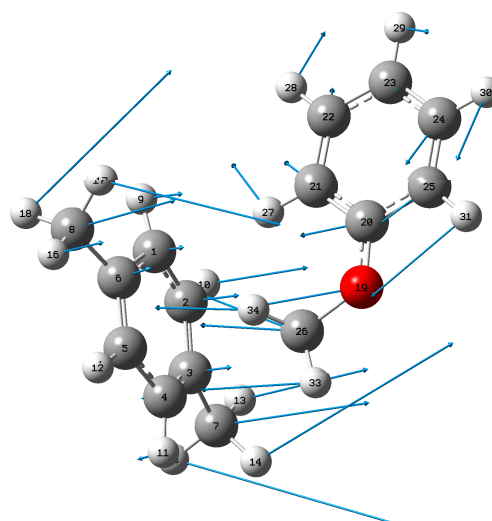


(d) $\nu_6 = \rho_1$.

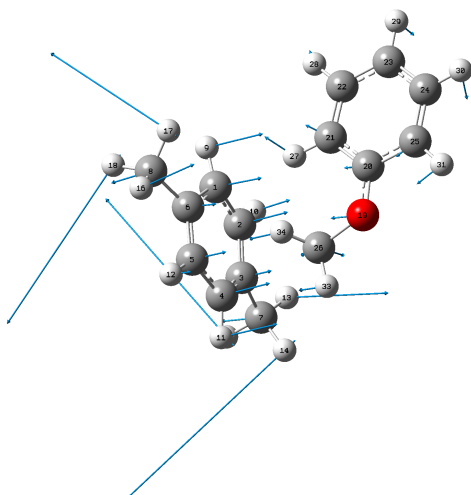
Abb. I.1.: Zugeordnete Normalschwingungen für den Anisol+*p*-Xylol-Cluster. Die Kombination aus $\nu_2^3 + \nu_3^2 + 4 + 6$ wird ι genannt.



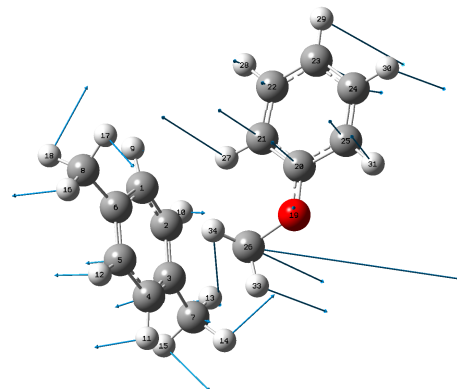
(a) $\nu_1 = \beta_2$.



(b) $\nu_5 = \sigma$.

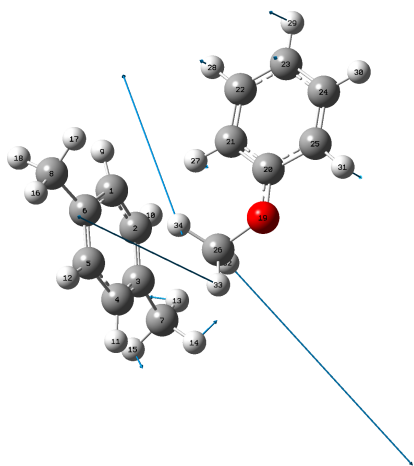


(c) $\nu_7 = \sigma$ + gegenleiche Rotation CH₃-Xylol.

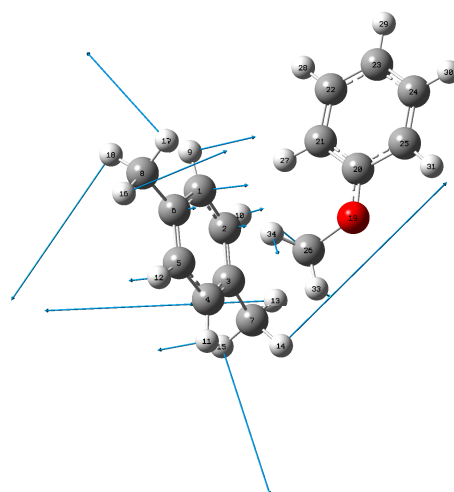


(d) $\nu_8 = 10b$ (Anisol) + $10a$ (Xylol) + gegenleiche Rotation CH₃-Xylol.

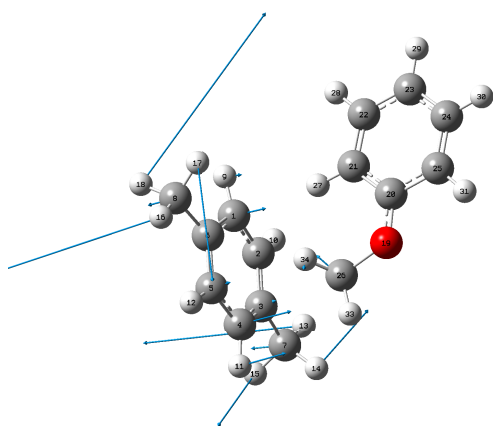
Abb. I.2.: Zugeordnete Normalschwingungen 1,5,7,8 für den Anisol+*p*-Xylol-Cluster.



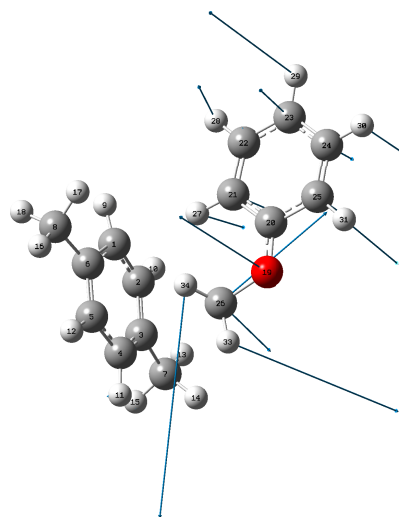
(a) ν_9 =Rotation CH_3 -Aniosl.



(b) ν_{10} =Rotation CH_3 -Xylol, gleich.



(c) ν_{11} = Rotation CH_3 -Xylol,
gegengleich.



(d) ν_{12} = 10b (Anisol).

Abb. I.3.: Zugeordnete Normalschwingungen für den Anisol+*p*-Xylol-Cluster.

J. Mesitylen Zuordnung

Tabelle J.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Mesitylen.

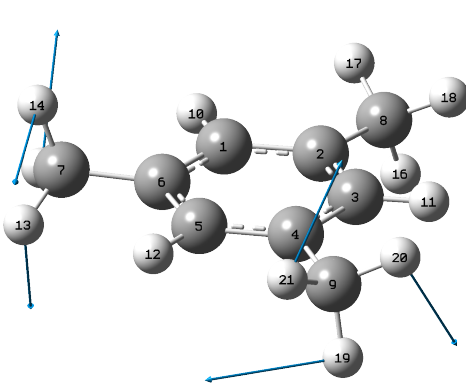
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Beschreibung |
|-----------------------------------|---------------------|--|
| 9 | ν_1 | $\sigma_2(\text{Me}(7), \text{Me}(9), \text{rechts})$ |
| 35 | 0 | |
| 42 | ν_2 | $\sigma_2(\text{Me}(7), \text{Me}(9), \text{rechts})^2$ |
| 69 | ν_6 | 16b |
| 92 | ν_4 | 11 |
| 106 | ν_3 | $\sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})$ |
| 147 | $\nu_1 + \nu_3$ | $\sigma_2(\text{Me}(7), \text{Me}(9), \text{rechts}) + \sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})$ |
| 158 | ν_2 | $\sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(8)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts})$ |
| 206 | $\nu_1^2 + \nu_3$ | $\sigma_2(\text{Me}(7), \text{Me}(9), \text{rechts})^2 + \sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})$ |
| 220 | $\nu_3 + \nu_4$ | $\sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts}) + 11$ |
| 266 | ν_3^2 | $\sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})^2$ |
| 289 | $\nu_1^2 + \nu_2$ | $\sigma_2(\text{Me}(7), \text{Me}(9), \text{rechts})^2 + \sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(8)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts})$ |
| 316 | $\nu_1 + \nu_3^2$ | $\sigma_2(\text{Me}(7), \text{Me}(9), \text{rechts}) + \sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})^2$ |
| 335 | $\nu_2 + \nu_3$ | $\sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(8)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}) + \sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})$ |
| 357 | $\nu_1^2 + \nu_3^2$ | $\sigma_2(\text{Me}(7), \text{Me}(9), \text{rechts})^2 + \sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})^2$ |
| 362 | $\nu_3^2 + \nu_4$ | $\sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})^2 + 11$ |
| 377 | ν_{14} | 6a |

Tabelle J.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Mesitylen.

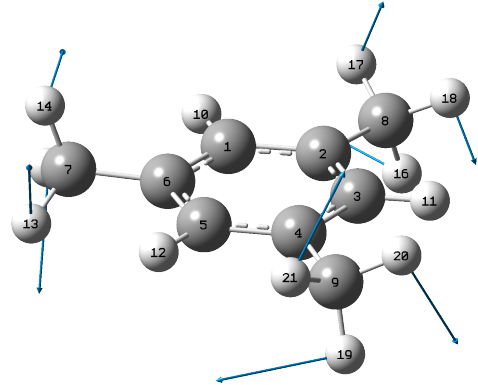
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Beschreibung |
|-----------------------------------|------------------------------|--|
| 418 | $\nu_3^2 + \nu_5$ | $\sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts})^2 + 16\text{a}$ |
| 426 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3$ | $\sigma_2(\text{Me(7), Me(9), rechts})^2 + \sigma_2(\text{Me(7)links, Me(8)links, Me(9)rechts}) + \sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts})$ |
| 434 | $\nu_1 + \nu_3^2 + \nu_4$ | $\sigma_2(\text{Me(7), Me(9), rechts}) + \sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts})^2 + 11$ |
| 453 | $\nu_1^2 + \nu_{10}$ | $\sigma_2(\text{Me(7), Me(9), rechts})^2 + 17\text{b}$ |
| 494 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_6$ | $\sigma_2(\text{Me(7)links, Me(8)links, Me(9)rechts}) + \sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts}) + 16\text{b}$ |
| 522 | $\nu_1 + \nu_{14}$ | $\sigma_2(\text{Me(7), Me(9), rechts}) + 6\text{a}$ |
| 549 | $\nu_3 + \nu_{12}$ | $\sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts}) + 3$ |
| 586 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3^2$ | $\sigma_2(\text{Me(7), Me(9), rechts})^2 + \sigma_2(\text{Me(7)links, Me(8)links, Me(9)rechts}) + \sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts})^2$ |
| 621 | $\nu_2 + \nu_{12}$ | $\sigma_2(\text{Me(7)links, Me(8)links, Me(9)rechts}) + 3$ |
| 651 | $\nu_3^2 + \nu_9$ | $\sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts})^2 + 17\text{a}$ |
| 657 | $\nu_1^2 + \nu_3 + \nu_{12}$ | $\sigma_2(\text{Me(7), Me(9), rechts})^2 + \sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts}) + 3$ |
| 683 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_{11}$ | $\sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts}) + 11 + 4$ |
| 707 | $\nu_1 + \nu_3^2 + \nu_9$ | $\sigma_2(\text{Me(7), Me(9), rechts}) + \sigma_2(\text{Me(7)links, Me(9)rechts, Me(8)rechts})^2 + 17\text{a}$ |
| 825 | ν_{11}^2 | 4 |
| 920 | ν_{21} | 12 |

Tabelle J.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Mesitylen.

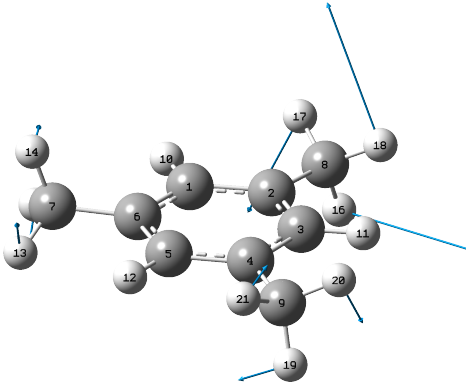
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Zuordnung | Beschreibung |
|----------------------------------|--------------|--------------|
| 1049 | ν_{15}^2 | |



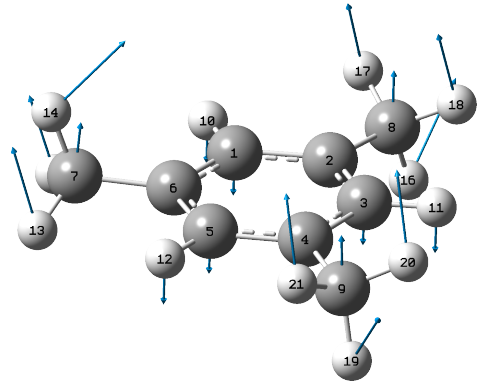
(a) $\nu_1 = \sigma_2(\text{Me}(7), \text{Me}(9), \text{rechts})$.



(b) $\nu_2 = \sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(8)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts})$.



(c) $\nu_3 = \sigma_2(\text{Me}(7)\text{links}, \text{Me}(9)\text{rechts}, \text{Me}(8)\text{rechts})$.



(d) $\nu_4 = 11$.

Abb. J.1.: Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für Mesitylen.

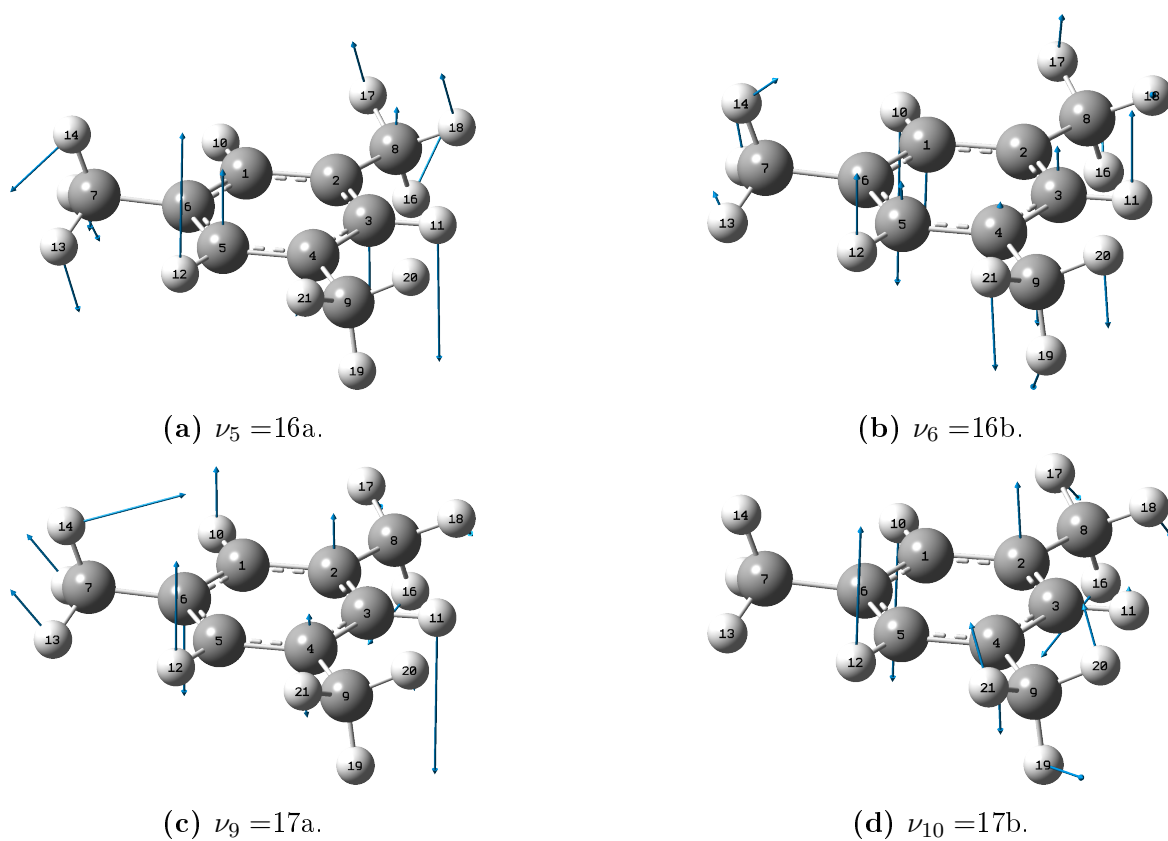


Abb. J.2.: Zugeordnete Normalschwingungen 5,6,9,10 für Mesitylen.

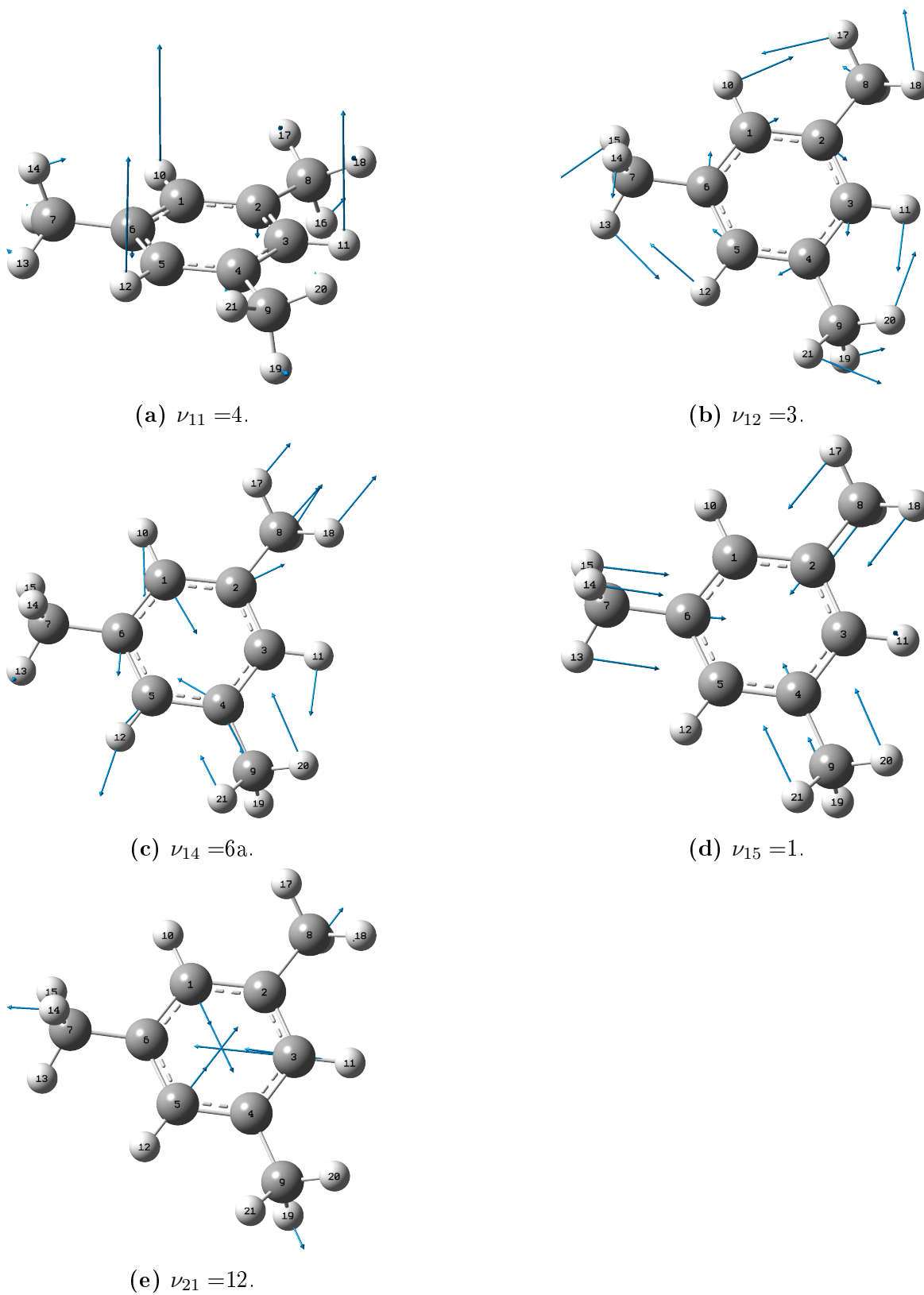


Abb. J.3.: Zugeordnete Normalschwingungen 11, 12, 14, 15 und 21 für Mesitylen.

K. Zuordnung Phenetol

Tabelle K.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum von Phenetol, (trans) steht für das *trans*-Isomer. Ohne Angabe sind Schwingungen des *gauche*-Isomers.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|-----------------------------------|-------------------------|
| 51 | ν_1 |
| 174 | $\nu_1 + \nu_3$ |
| 188 | ν_4 |
| 219 | ν_5 |
| 228 | 0-0 (trans) |
| 230 | $\nu_1 + \nu_4$ |
| 262 | $\nu_1 + \nu_5$ |
| 341 | $\nu_1 + \nu_6$ |
| 342 | $\nu_3 + \nu_5$ |
| 393 | ν_4 (trans) |
| 398 | ν_8 |
| 402 | $\nu_4 + \nu_5$ |
| 441 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_5$ |
| 446 | $\nu_1 + \nu_8$ |
| 447 | ν_9 |
| 490 | $\nu_1 + \nu_9$ |
| 499 | ν_{10} |
| 539 | ν_{11} |
| 559 | ν_{12} |
| 562 | ν_7 (trans) |
| 562 | $\nu_1 + \nu_{10}$ |
| 578 | ν_{13} |
| 588 | $\nu_5 + \nu_7$ |
| 590 | $\nu_3 + \nu_9$ |
| 592 | ν_5^2 (trans) |

Tabelle K.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum von Phenetol, (trans) steht für das *trans*-Isomer. Ohne Angabe sind Schwingungen des *gauche*-Isomers.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|----------------------------------|----------------------------|
| 627 | $\nu_4 + \nu_9$ |
| 651 | ν_9 (trans) |
| 653 | ν_{10} (trans) |
| 657 | $\nu_5 + \nu_6$ (trans) |
| 726 | $\nu_4 + \nu_7$ (trans) |
| 739 | $\nu_4 + \nu_{12}$ |
| 743 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{13}$ |
| 746 | ν_{11} (trans) |
| 750 | $\nu_5 + \nu_{11}$ |
| 757 | $\nu_6 + \nu_9$ |
| 757 | $\nu_4 + \nu_{13}$ |
| 782 | ν_{13} (trans) |
| 789 | $\nu_5 + \nu_{13}$ |
| 890 | $\nu_1 + \nu_6 + \nu_{13}$ |
| 891 | $\nu_1 + \nu_7 + \nu_{10}$ |
| 892 | $\nu_3 + \nu_5 + \nu_{13}$ |
| 894 | $\nu_8 + \nu_{10}$ |
| 931 | $\nu_1 + \nu_7 + \nu_{12}$ |
| 931 | $\nu_4 + \nu_7 + \nu_8$ |
| 934 | $\nu_8 + \nu_{12}$ |
| 938 | $\nu_9 + \nu_{10}$ |
| 946 | $\nu_4 + \nu_{13}$ (trans) |
| 948 | $\nu_4 + \nu_5 + \nu_{13}$ |
| 952 | $\nu_8 + \nu_{13}$ |
| 958 | $\nu_9 + \nu_{11}$ |
| 1012 | ν_{17} (trans) |
| 1020 | $\nu_9 + \nu_{11}$ (trans) |
| 1027 | $\nu_5 + \nu_{15}$ (trans) |

Tabelle K.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum von Phenetol, (trans) steht für das *trans*-Isomer. Ohne Angabe sind Schwingungen des *gauche*-Isomers.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1077 | $\nu_{10} + \nu_{11}$ (trans) |
| 1117 | $\nu_7 + \nu_{13}$ (trans) |
| 1121 | $\nu_8 + \nu_{12}$ (trans) |
| 1147 | $\nu_5^2 + \nu_{13}$ (trans) |
| 1156 | ν_{20} (trans) |
| 1177 | $\nu_4 + \nu_{17}$ (trans) |
| 1213 | ν_{21} (trans) |
| 1227 | ν_{22} (trans) |
| 1238 | $\nu_9 + \nu_{17}$ (trans) |
| 1302 | $\nu_{11} + \nu_{16}$ (trans) |
| 1312 | $\nu_4 + \nu_5^2 + \nu_{17}$ (trans) |
| 1335 | $\nu_4 + \nu_9 + \nu_{11}$ (trans) |
| 1340 | $\nu_{12} + \nu_{14}$ (trans) |
| 1349 | $\nu_7 + \nu_{17}$ (trans) |

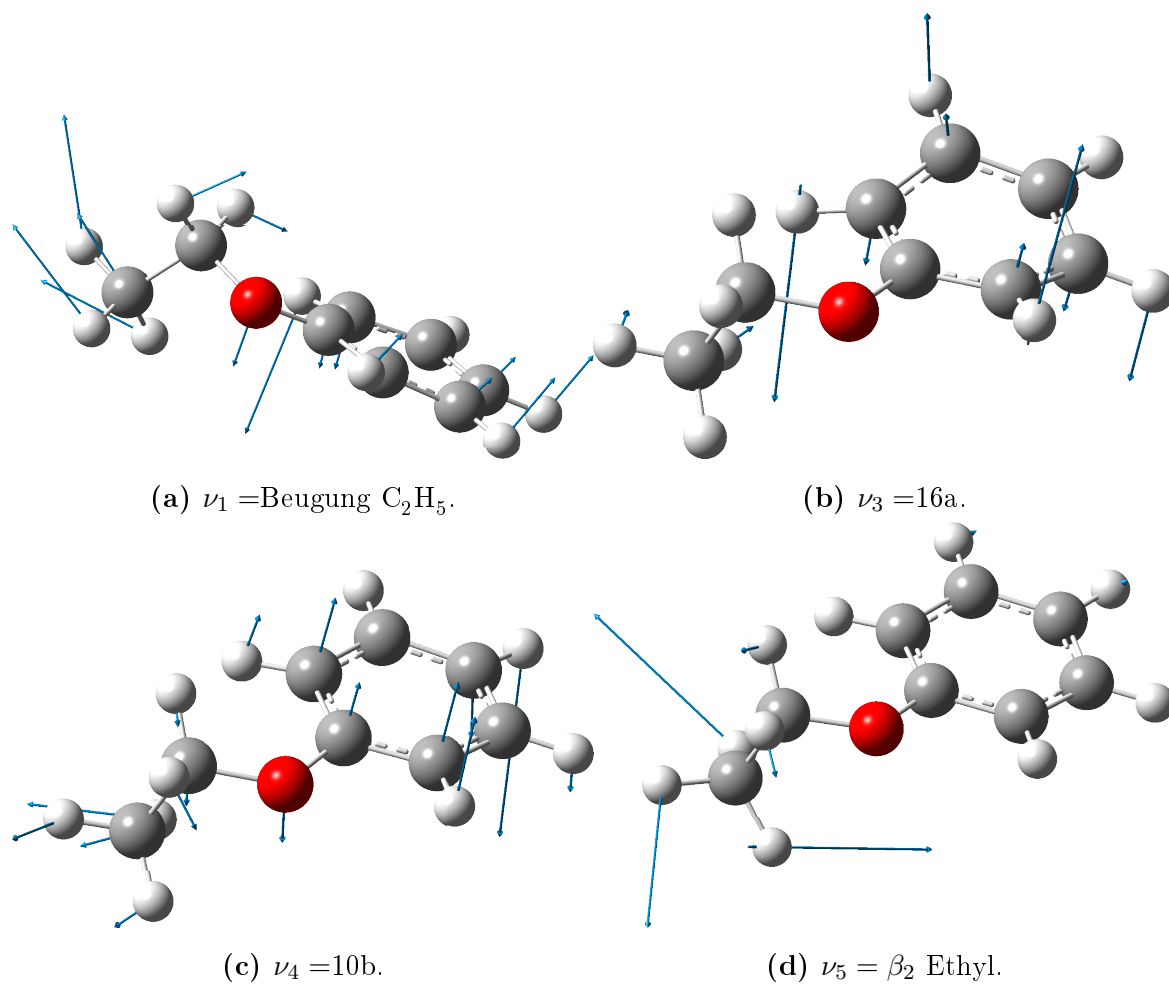


Abb. K.1.: Zugeordnete Normalschwingungen 1 und 3-5 für *gauche*-Phenetol.

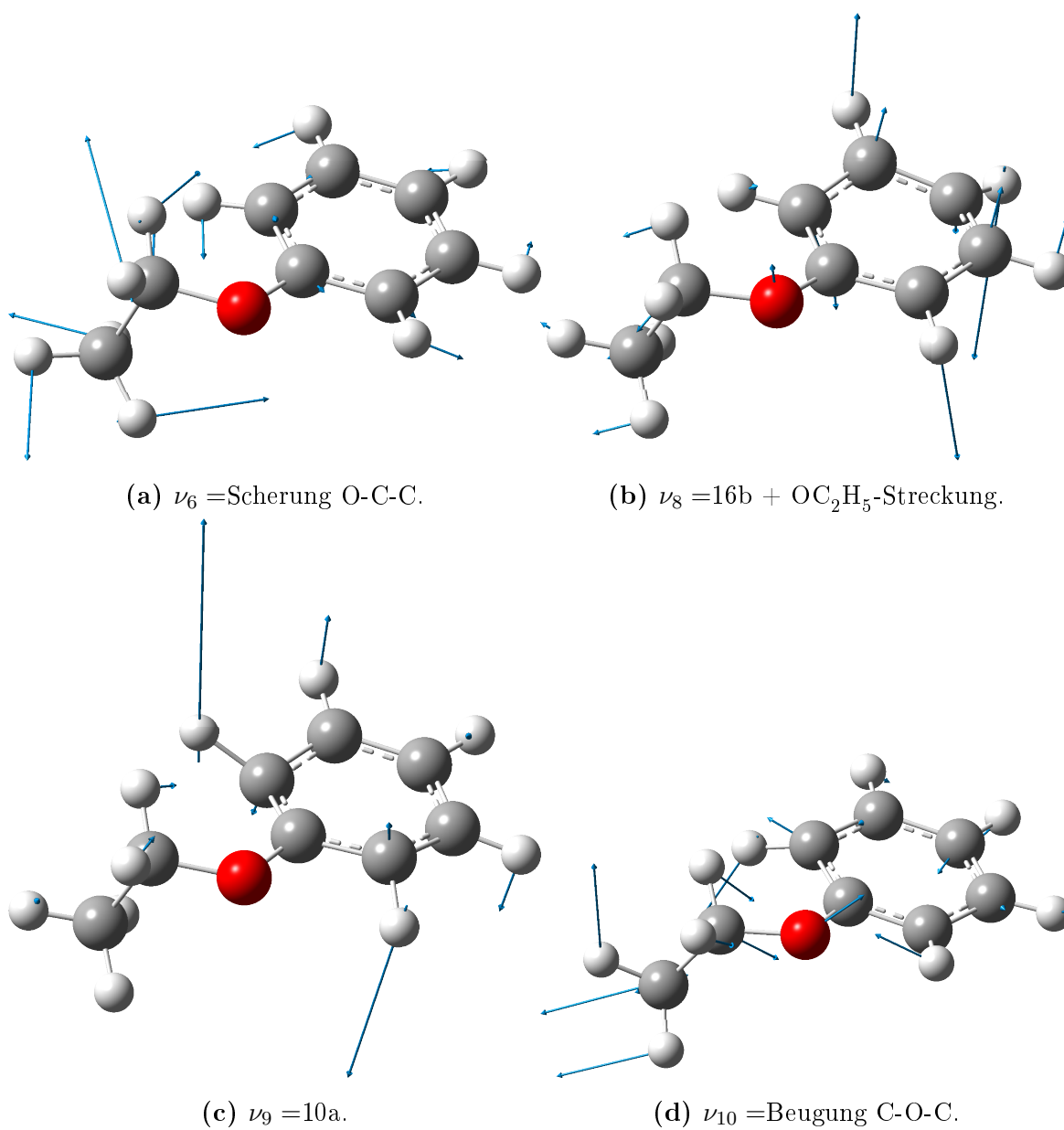


Abb. K.2.: Zugeordnete Normalschwingungen 6 und 8-10 für *gauche*-Phenetol.

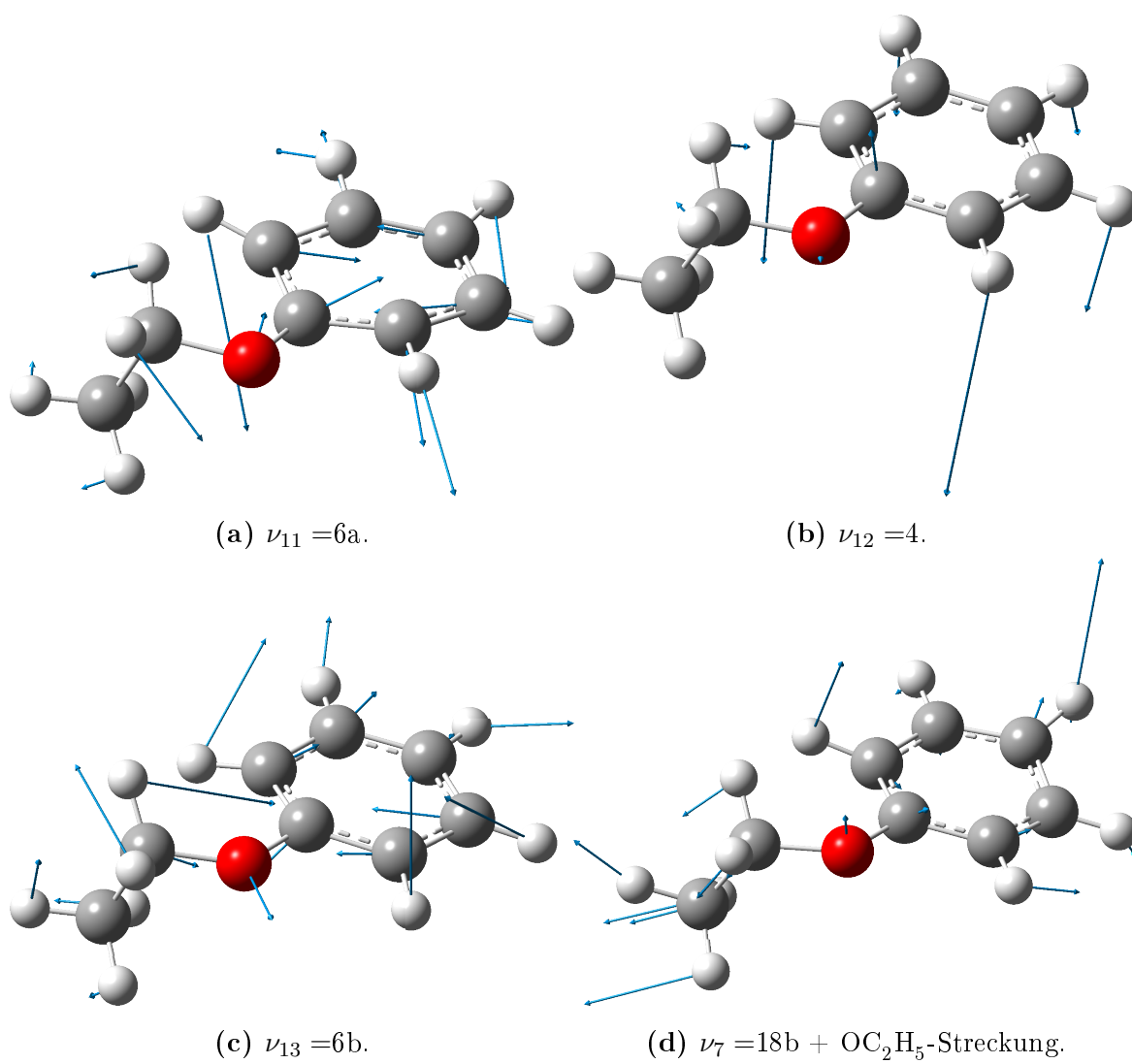
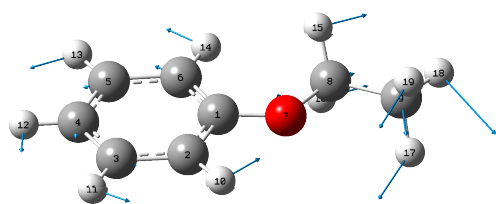
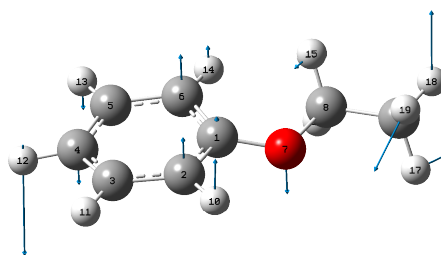


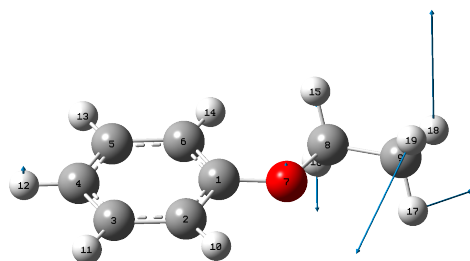
Abb. K.3.: Zugeordnete Normalschwingungen 11-13 und 7 für *gauche*-Phenetol.



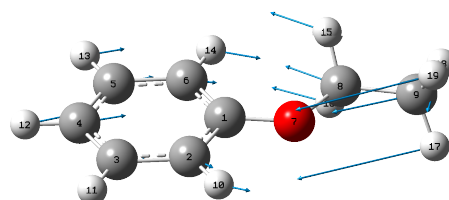
(a) $\nu_4 = 3 + \tau \text{ C}_2\text{H}_5$.



(b) $\nu_5 = 10b + \rho_2$.

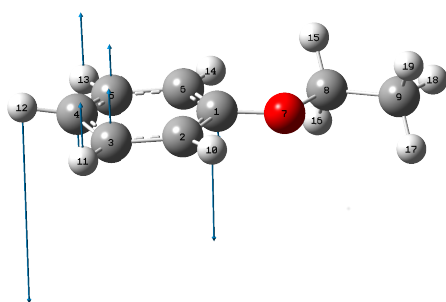


(c) $\nu_6 = rho_2 \text{ C}_2\text{H}_5$.

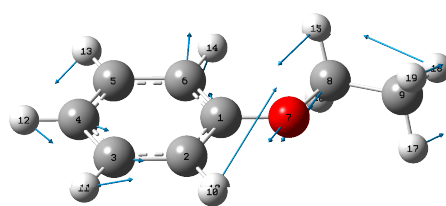


(d) $\nu_7 = 6a$.

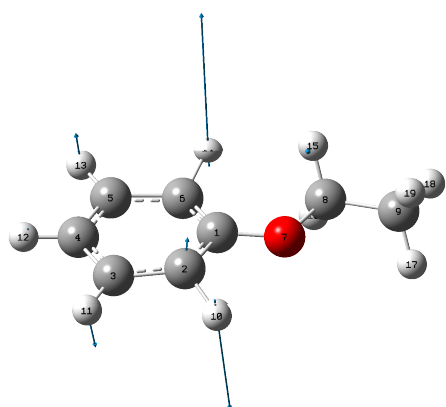
Abb. K.4.: Zugeordnete Normalschwingungen 4-7 für *trans*-Phenetol.



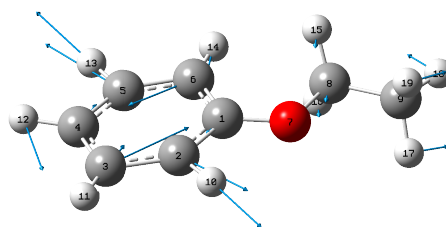
(a) $\nu_8 = 10b.$



(b) $\nu_9 = 15.$

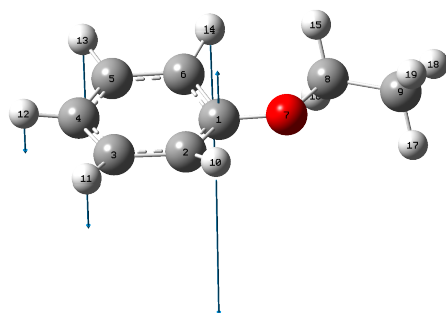


(c) $\nu_{10} = 10a.$

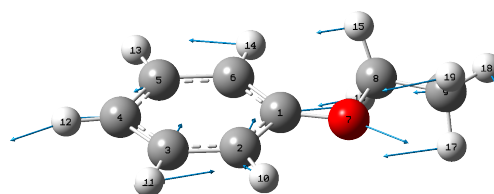


(d) $\nu_{11} = 6b.$

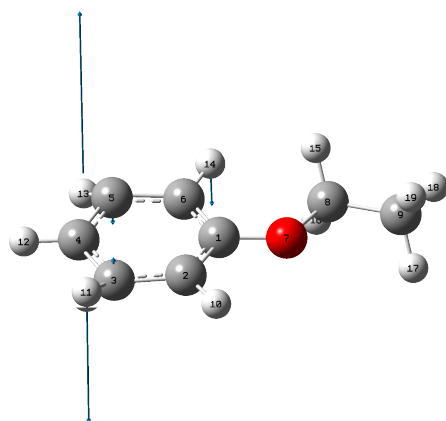
Abb. K.5.: Zugeordnete Normalschwingungen 8-11 für *trans*-Phenetol.



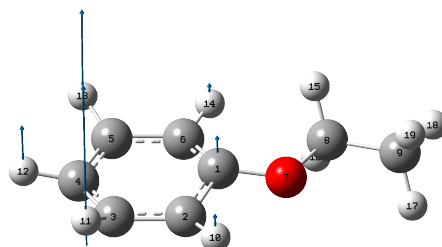
(a) $\nu_{12} = 16b$.



(b) $\nu_{13} = 13$.

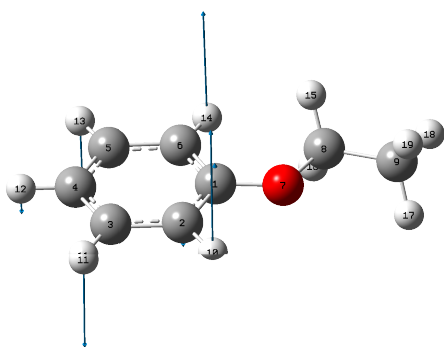


(c) $\nu_{14} = 17a$.

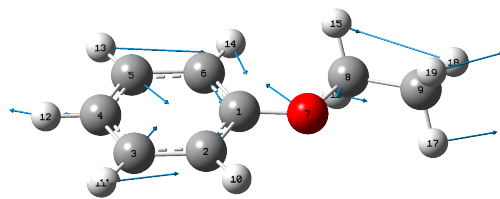


(d) $\nu_{15} = 11$.

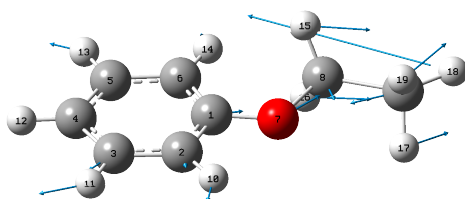
Abb. K.6.: Zugeordnete Normalschwingungen 12-15 für *trans*-Phenetol.



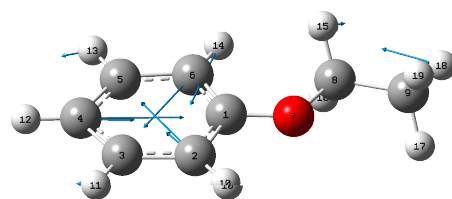
(a) $\nu_{16} = 4$.



(b) $\nu_{17} = 19a$.



(c) $\nu_{20} = 1$.



(d) $\nu_{21} = 12$.

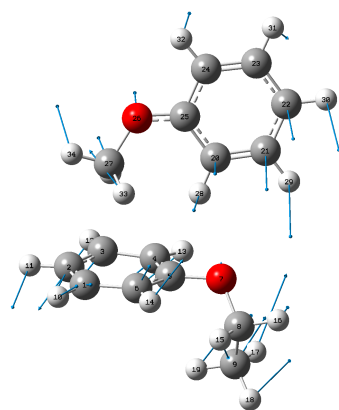
Abb. K.7.: Zugeordnete Normalschwingungen 16, 17, 20 und 21 für *trans*-Phenetol.

L. Anisol+Phenetol-Cluster

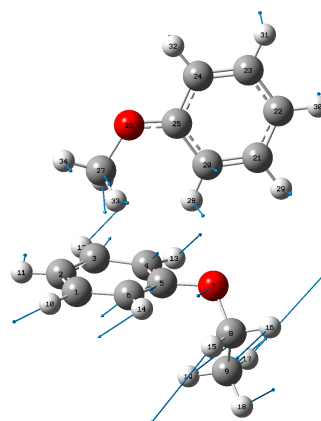
Zuordnung

Tabelle L.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum von Anisol+Phenetol-Cluster.

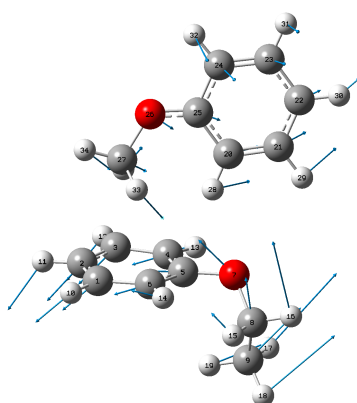
| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|-----------------------------------|--|
| 0 | 0-0 |
| 66,7 | $\nu_1 + \nu_4$ |
| 101 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$ |
| 112,8 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_5$ |
| 123,1 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_6$ |
| 140,8 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ |
| 173,97 | $\nu_2 + \nu_4 + \nu_6$ |
| 187,8 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6$ |
| 222,6 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ |
| 271,1 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6$ |
| 816,9 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{30}$ |
| 869,3 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{30}$ |
| 884,5 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{32}$ |
| 932,4 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{32}$ |
| 981,4 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_{32}$ |



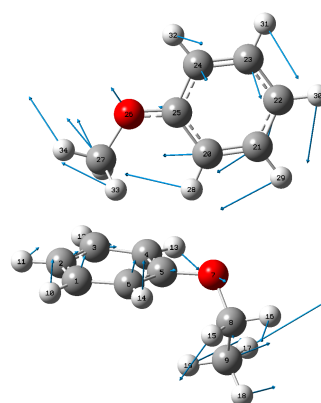
(a) $\nu_1 = \beta_2$.



(b) $\nu_2 = \rho_1$.

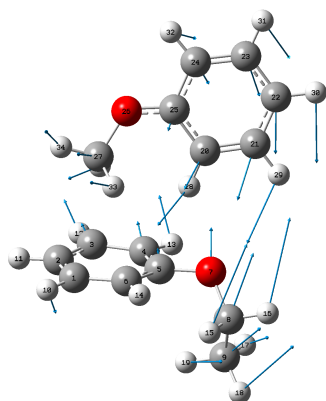


(c) $\nu_3 = \tau$.

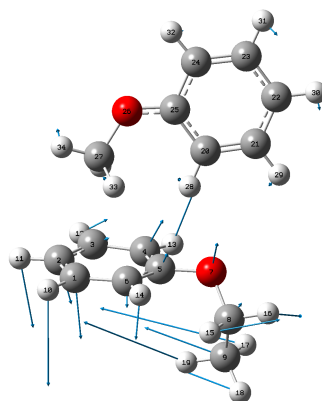


(d) $\nu_4 = \sigma$.

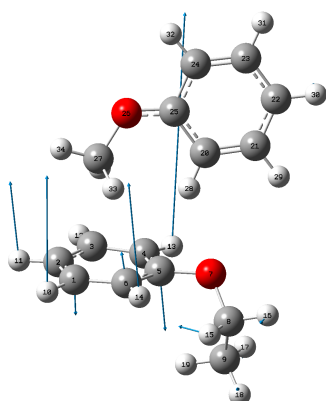
Abb. L.1.: Zugeordnete Normalschwingungen 1-4 für den Anisol+Phenetol-Cluster.



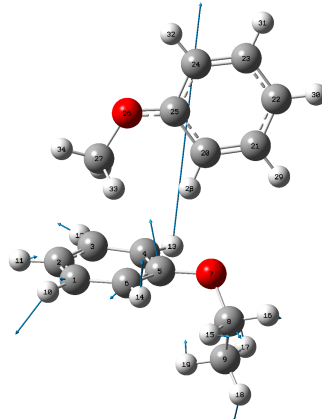
(a) $\nu_5 = \sigma$.



(b) $\nu_6 = \text{Beugung } \text{C}_2\text{H}_5$.



(c) $\nu_{30} = 16\text{a Phenetol}$.



(d) $\nu_{32} = 6\text{b Phenetol}$.

Abb. L.2.: Zugeordnete Normalschwingungen 5-6 und 30 und 32 für den Anisol+Phenetol-Cluster.

M. *o*-Kresol Zuordnung

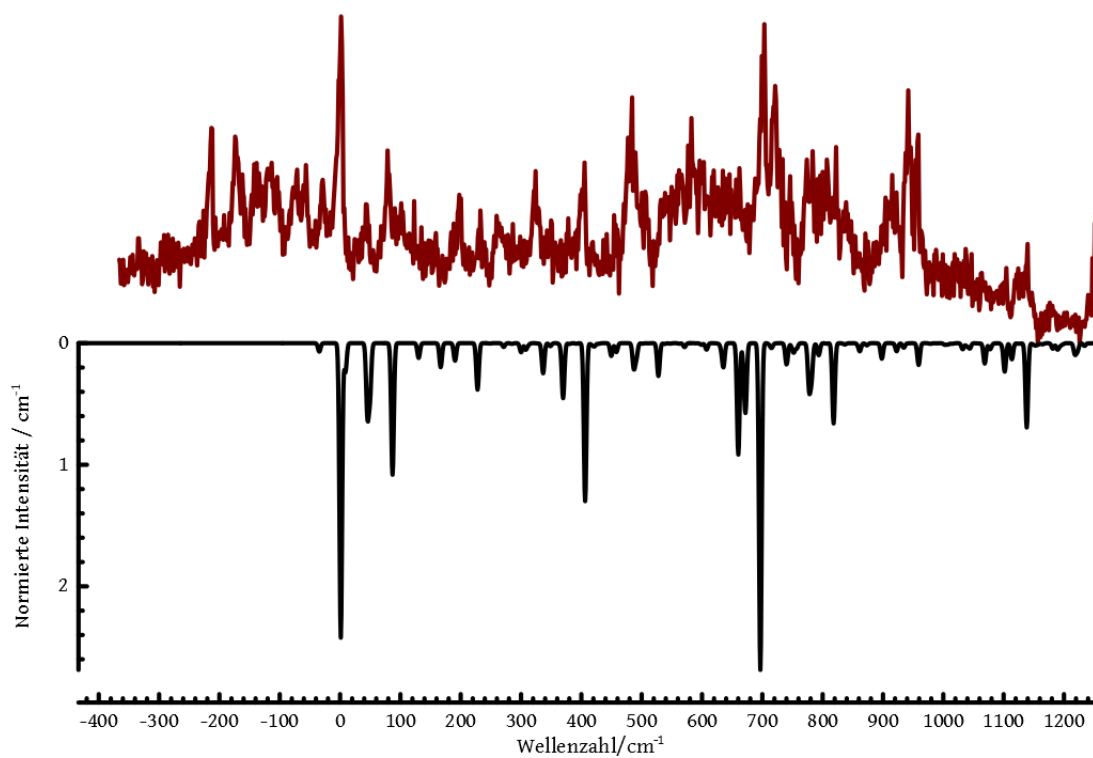


Abb. M.1.: Simulation des ReMPI-Spektrums von *cis-o*-Kresol. Oben in rot, gemessen. Unten in schwarz, simuliert. Simulationstemperatur 60 K, Signalbreite 5 cm^{-1} .

Tabelle M.1.: Zuordnung der gemessenen Rotationsbanden der Methylgruppe im *trans-o*-Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [137, 138] |
|----------------------------------|--------------|----------------------|
| 0 | $0a_1, 1e$ | |
| 42,25 | $2e$ | 43 |
| 75,65 | $3a_1$ | 75 |
| 96,73 | $4e$ | 95 |
| 139,47 | $5e$ | 141 |

Tabelle M.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im *cis-o*-Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [137, 138] |
|----------------------------------|--|----------------------|
| -30 | ν_1 | - |
| 0 | 0 | 0a ₁ , 1e |
| 9, | ν_2 | - |
| 36 | $\nu_1 + \nu_2, \nu_3$ | - |
| 44 | | 2e |
| 77 | $\nu_1 + \nu_3$ | 3a ₁ |
| 100 | | 4e |
| 121 | $\nu_2 + \nu_3$ | - |
| 157 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ | - |
| 187 | ν_4 | - |
| 197 | | 6a ₁ |
| 231 | $\nu_1 + \nu_4$ | - |
| 266 | $\nu_2 + \nu_4$ | - |
| 285 | ν_6 | - |
| 322 | $\nu_1 + \nu_6$ | - |
| 348 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ | - |
| 377 | ν_{10} | - |
| 404 | $\nu_1 + \nu_{10}$ | - |
| 417 | $\nu_3 + \nu_6, \nu_1 + \nu_2 + \nu_6$ | - |
| 435 | $\nu_2 + \nu_{10}$ | - |
| 453 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_6$ | - |
| 482 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{10}$ | - |
| 488 | $\nu_3 + \nu_{10}$ | - |
| 504 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{10}$ | - |
| 560 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_{10}$ | - |
| 601 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{10}$ | - |
| 618 | ν_{14} | - |
| 644 | ν_{15} | - |
| 660 | $\nu_1 + \nu_{14}$ | - |

Tabelle M.2.: Zuordnung der gemessenen Banden im *cis*-o-Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [137, 138] |
|-----------------------------------|--|----------------------|
| 702 | $\nu_1 + \nu_{15}$ | - |
| 744 | $\nu_2 + \nu_{15}$ | - |
| 772 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{15}$ | - |
| 782 | $\nu_3 + \nu_{15}$ | - |
| 790 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{14}$ | - |
| 821 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{15}$ | - |
| 837 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_{14}$ | - |
| 851 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_{15}$ | - |
| 869 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{14}$ | - |
| 898 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{15}$ | - |
| 914 | $\nu_4 + \nu_{15}$ | - |
| 921 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_{14}$ | - |
| 957 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_{15}$ | - |
| 1035 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_{14}$ | - |
| 1045 | $\nu_1 + \nu_6 + \nu_{14}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_{15}$ | - |
| 1064 | $\nu_1 + \nu_6 + \nu_{15}, \nu_{10} + \nu_{14}$ | - |
| 1103 | $\nu_{10} + \nu_{15}$ | |
| 1123 | $\nu_1 + \nu_{10} + \nu_{14}$ | - |
| 1138 | $\nu_1 + \nu_{10} + \nu_{15}$ | - |
| 1175 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{15}, \nu_2 + \nu_{10} + \nu_{15}$ | - |
| 1217 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{10} + \nu_{15}$ | - |
| 1250 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{10} + \nu_{15}$ | - |

N. Vergleich *o*-Kresol-Cluster mit Monomeren

Tabelle N.1.: Vergleich der gemessenen Banden von *o*-Kresol mit dem Anisol+*o*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer) / % | Int. (Cluster) / % | Beschreibung |
|-----------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|
| 274,6 | 36 | 98 | 0,0, cis |
| 274,1 | 25 | 17 | n.z. |
| 273,7 | 29 | 29 | $\rho_2 + 10b$ |
| 273,5 | 31 | 12 | n.z. |
| 273,2 | 14 | 19 | $10b + \beta_2$ |
| 272,2 | 39 | 41 | $\tau + 16b$ |
| 272,0 | 31 | 20 | $\tau + 10b + 10b + \beta_2$ |
| 271,8 | 16 | 21 | 6a |
| 271,6 | 18 | 46 | $\tau + 6a$ |
| 270,0 | 16 | 26 | 10a |
| 269,7 | 11 | 30 | $\tau + 10a$ |
| 269,5 | 7 | 30 | n.z. |
| 269,1 | 23 | 43 | $\rho_2 + 18a$ |
| 268,9 | 20 | 53 | $\tau + \rho_2 + 18a$ |
| 268,7 | 22 | 49 | n.z. |
| 268,1 | 27 | 20 | n.z. |
| 267,6 | 15 | 68 | $\tau + 10b + \beta_2 + 18a$ |
| 267,3 | 26 | 19 | n.z. |
| 266,2 | 22 | 38 | $\tau + 6a + 18a$ |
| 265,5 | 7 | 50 | $\tau + 10b + 6a + 18a$ |

Tabelle N.2.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+*o*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|------------------|----------------------------|
| 272,6 | 41 | 65 | O–CH ₃ -Torsion |
| 271,1 | 45 | 77 | 16b |
| 270,5 | 42 | 19 | 6b |

Tabelle N.3.: Vergleich der gemessenen Banden vom Anisoldimer mit dem Anisol+*o*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|------------------|----------------------|
| 276,4 | 34 | 6 | β_2^2 |
| 275,8 | 5 | 7 | $\beta_2^2 + \sigma$ |
| 275,5 | 5 | 7 | n.z. |
| 275,3 | 3 | 1 | n.z. |
| 274,7 | 1 | 13 | n.z. |
| 274,5 | 3 | 12 | n.z. |
| 274,3 | 3 | 16 | n.z. |
| 274,0 | 1 | 8 | n.z. |
| 273,2 | 1 | 4 | n.z. |
| 272,9 | 1 | 11 | n.z. |
| 272,7 | 4 | 6 | $\beta_2^2 + 4$ |
| 272,1 | 4 | 13 | n.z. |
| 271,9 | 12 | 10 | n.z. |
| 270,7 | 15 | 7 | n.z. |
| 270,1 | 8 | 6 | n.z. |
| 269,9 | 7 | 4 | n.z. |
| 269,7 | 11 | 0 | n.z. |
| 268,9 | 15 | 6 | n.z. |
| 268,6 | 14 | 6 | n.z. |
| 268,4 | 8 | 9 | n.z. |

O. *m*-Kresol Zuordnung

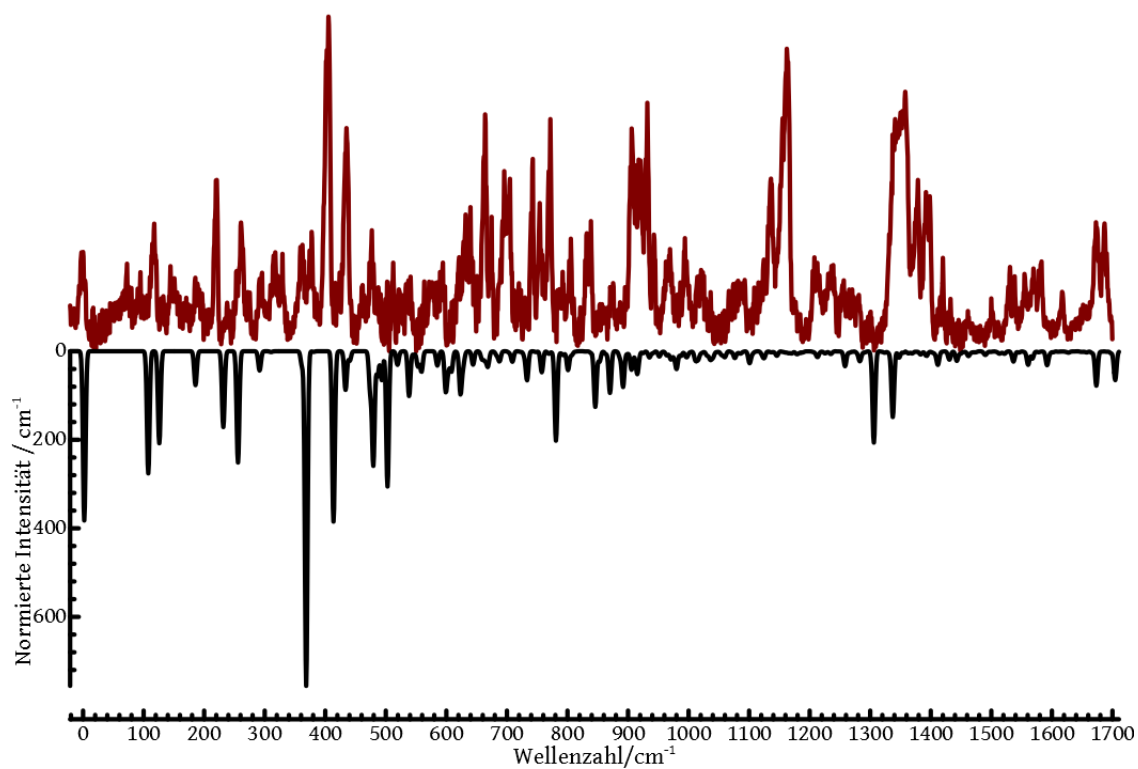


Abb. O.1.: Simulation des ReMPI-Spektrums von *m*-Kresol. Oben in rot, gemessen. Unten in schwarz, simuliert. Simulationstemperatur 10 K, Signalbreite 5 cm^{-1} .

Tabelle O.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im *cis-m*-Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp} / \text{cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [137] |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 69,8 | 2e | - |
| 144,5 | 3a ₁ | - |
| 176,1 | 16a | unbekannt |
| 242,7 | ? | 4e |

Tabelle O.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im *cis-m*-Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung | Literatur [137] |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 287,6 | β Me, COH | - |
| 360,0 | 5 | - |
| 394,6 | 15 | - |
| 457,3 | 6b | - |
| 475,3 | 6a | unbekannt |
| 504,1 | 10a | - |
| 586,0 | 11 | - |
| 687,9 | 1 | unbekannt |
| 789,7 | 17a | - |
| 850,4 | 19a | - |
| 970,2 | 12 | - |
| 1045,9 | 18a | - |
| 1096,3 | 9a, OH i.p. | - |
| 1240,8 | 9b | - |
| 1303,0 | 19a | - |
| 1343,6 | 13 | - |
| 1383,6 | Regenschirm CH ₃ | - |
| 1413,1 | 14 | - |

P. Anisol+*m*-Kresol-Cluster

Zuordnung

Tabelle P.1.: Zuordnung der gemessenen Banden im 1C2P-ReMPI-Spektrum des Anisol+*m*-Kresol-Clusters, Struktur I.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|----------------------------------|--|
| 0 | 0 |
| 24 | $\nu_1 + \nu_3$ |
| 44 | ν_5 |
| 57 | ν_7 |
| 68 | ν_6 |
| 76 | $\nu_1 + \nu_6$ |
| 150 | $\nu_5 + \nu_7, \nu_5 + \nu_6$ |
| 203 | ν_{11} |
| 248 | $\nu_5 + \nu_{11}$ |
| 263 | $\nu_7 + \nu_{11}$ |
| 294 | ν_{15} |
| 464 | ν_{19} |
| 538 | ν_{21} |
| 854 | $\nu_{33}, \nu_{15} + \nu_{21}$ |
| 946 | $\nu_2 + \nu_{36}, \nu_3 + \nu_{36}, \nu_1 + \nu_{36}$ |
| 1064 | ν_{38} |
| 1130 | ν_{38} |
| 1158 | $\nu_{15} + \nu_{33}$ |
| 1365 | $\nu_{21} + \nu_{33}$ |
| 1570 | $\nu_{21} + \nu_{38}$ |
| 1896 | $\nu_{33} + \nu_{38}, \nu_{15} + \nu_{21} + \nu_{38}$ |

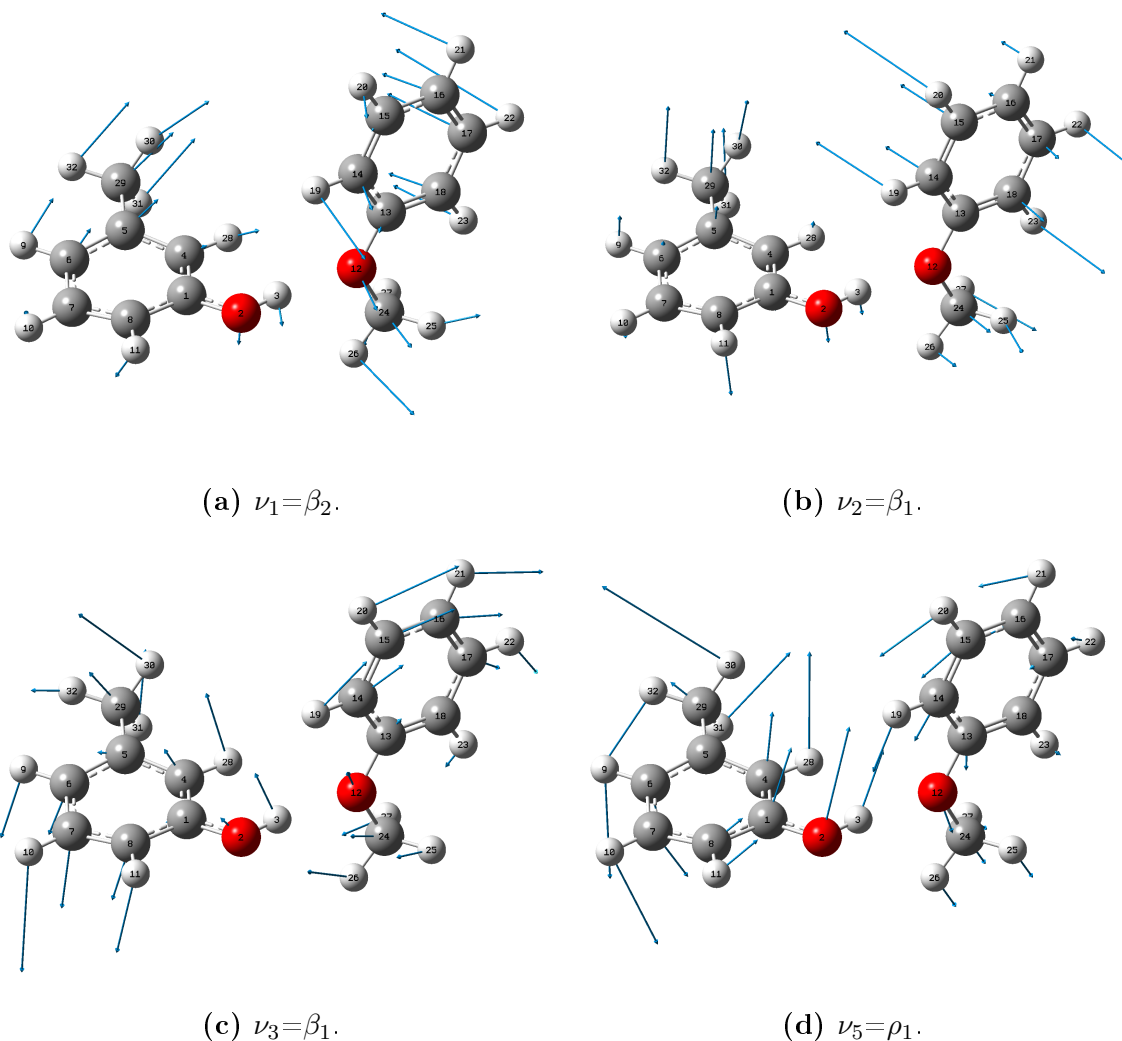


Abb. P.1.: Zugeordnete Normalschwingungen 1-3 und 5 für den Anisol+m-Kresol-Cluster, Struktur I.

Tabelle P.2.: Vergleich der gemessenen Banden von *m*-Kresol mit dem Anisol+m-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ/nm | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|---------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 276,7 | 13 | 27 | θ 4e, cis |
| 276,4 | 15 | 79 | θ 5e, cis |
| 276,2 | 51 | 91 | θ 2e, cis |
| 275,9 | 36 | 42 | 3a1, trans |

Tabelle P.2.: Vergleich der gemessenen Banden von *m*-Kresol mit dem Anisol+*m*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|------------------|--------------------------------|
| 275,6 | 18 | 18 | θ OH, ρ Me, 4, cis |
| 274,5 | 66 | 23 | n.z. |
| 274,2 | 28 | 13 | 5, trans |
| 273,7 | 14 | 18 | n.z. |
| 273,5 | 16 | 16 | 6b, trans |
| 273,3 | 21 | 19 | 11, cis |
| 273,1 | 36 | 24 | n.z. |
| 272,2 | 47 | 53 | n.z. |
| 271,8 | 25 | 20 | 1, trans |
| 271,5 | 31 | 21 | n.z. |
| 270,9 | 51 | 22 | 17a, trans |
| 270,6 | 27 | 70 | 12, cis |
| 269,7 | 15 | 24 | 12, trans |
| 269,4 | 53 | 69 | 9a, OH in phase |
| 268,8 | 22 | 51 | n.z. |
| 268,6 | 22 | 41 | n.z. |
| 268,5 | 18 | 28 | Anisol |
| 268,4 | 14 | 25 | n.z. |
| 268,3 | 13 | 25 | n.z. |
| 268,2 | 8 | 22 | 19a, cis |
| 267,6 | 56 | 18 | n.z. |
| 267,0 | 14 | 39 | 13, trans |
| 266,7 | 11 | 34 | Regenschirm Me, 15, trans |
| 266,3 | 18 | 10 | n.z. |
| 266,2 | 24 | 9 | 19b, trans |
| 265,5 | 36 | 19 | n.z. |

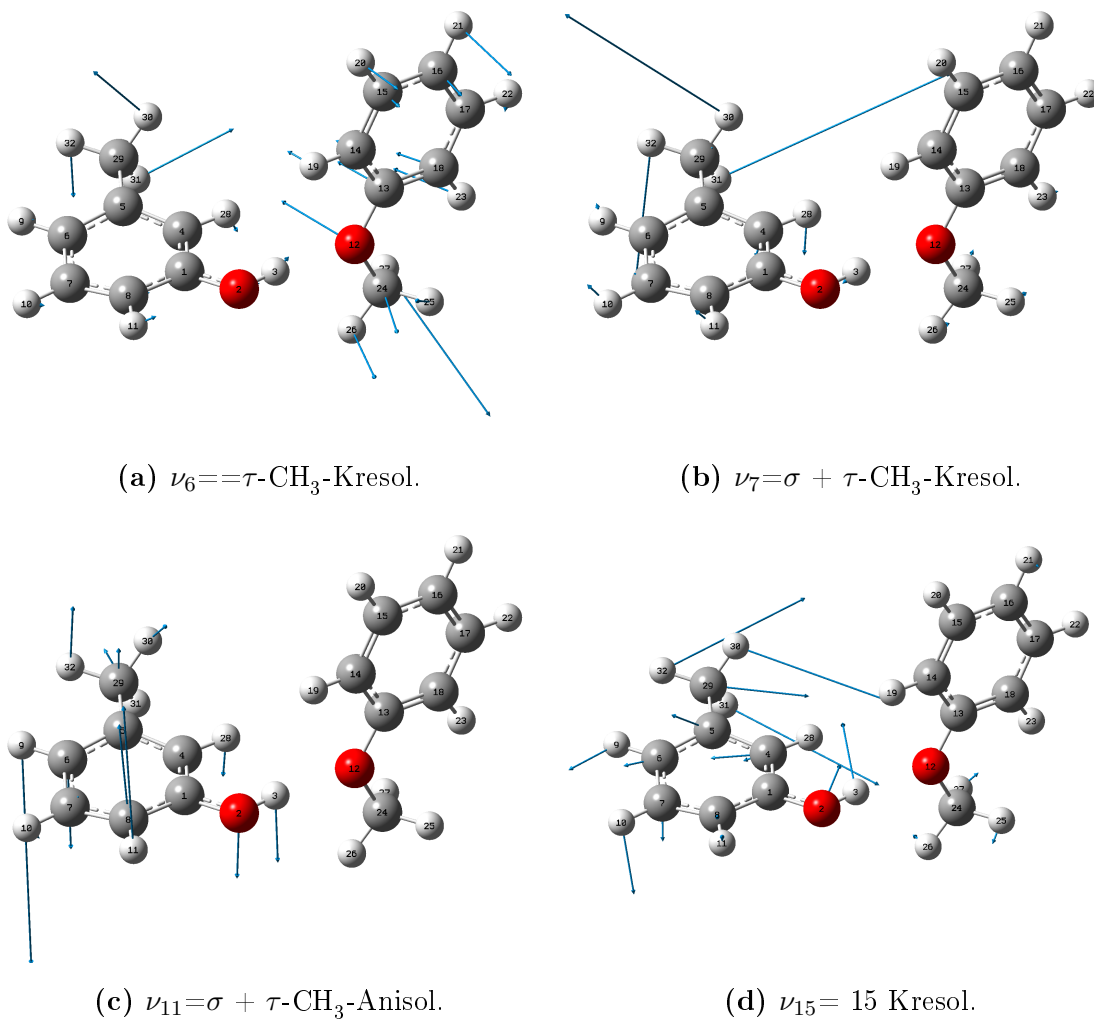


Abb. P.2.: Zugeordnete Normalschwingungen 6, 7, 10 und 15 für den Anisol+m-Kresol-Cluster, Struktur I.

Tabelle P.3.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+m-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer) / % | Int.(Cluster) / % | Beschreibung |
|-----------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------|
| 273,0 | 22 | 26 | n.z. |
| 272,7 | 33 | 30 | 0-CH ₃ -Torsion |
| 272,2 | 58 | 58 | $16a^2 + 3$ |
| 271,8 | 35 | 22 | $16a^2 + \sigma_2(\text{Me})$ |

Tabelle P.3.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+*m*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\lambda/\text{ nm}$ | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------------|-------------------|------------------|---------------|
| 271,6 | 54 | 19 | C–O–C-Biegung |
| 270,8 | 26 | 63 | $16a^3 + 10a$ |
| 270,6 | 12 | 69 | $16a^2 + 6a$ |

Tabelle P.4.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisoldimer mit dem Anisol+*m*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\lambda/\text{ nm}$ | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|
| 276,1 | 72 | 99 | $\beta_2^2 + \rho_1 + \sigma$ |
| 275,9 | 27 | 50 | n.z. |
| 275,6 | 21 | 20 | n.z. |
| 274,5 | 14 | 23 | n.z. |
| 274,0 | 8 | 17 | n.z. |
| 273,4 | 13 | 22 | $\beta_2^2 + 4$ |
| 270,9 | 26 | 24 | n.z. |
| 270,7 | 46 | 65 | n.z. |
| 270,6 | 47 | 69 | n.z. |
| 269,4 | 100 | 73 | n.z. |
| 269,1 | 59 | 71 | n.z. |
| 268,6 | 45 | 41 | n.z. |

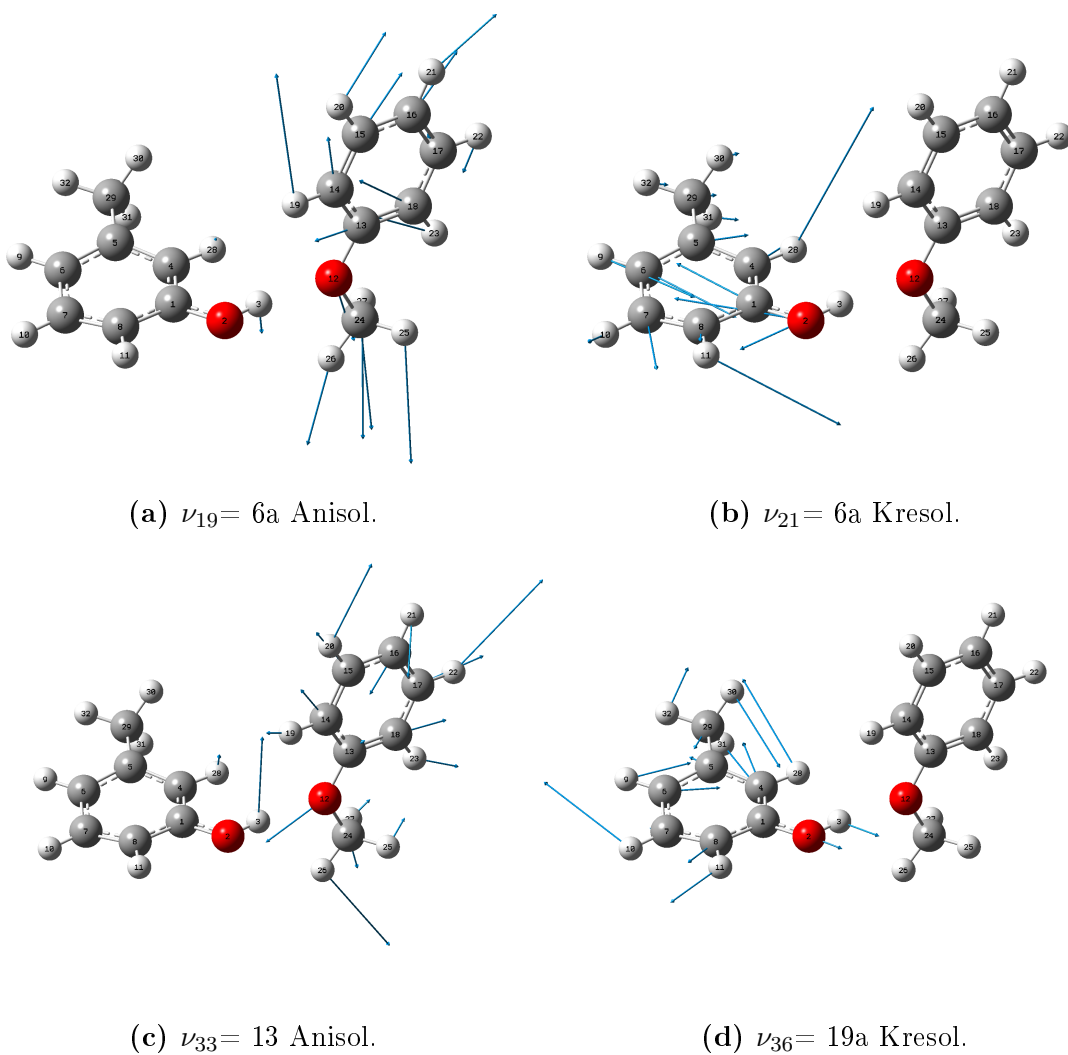


Abb. P.3.: Zugeordnete Normalschwingungen 19, 21, 33 und 36 für den Anisol+m-Kresol-Cluster, Struktur I.

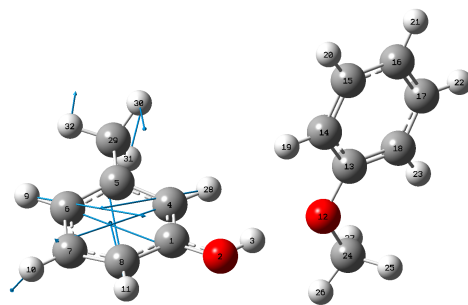


Abb. P.4.: Zugeordnete Normalschwingungen 38 für den Anisol+*m*-Kresol-Cluster, Struktur I. $\nu_{38} = 1$ Kresol.

Q. *p*-Kresol Zuordnung

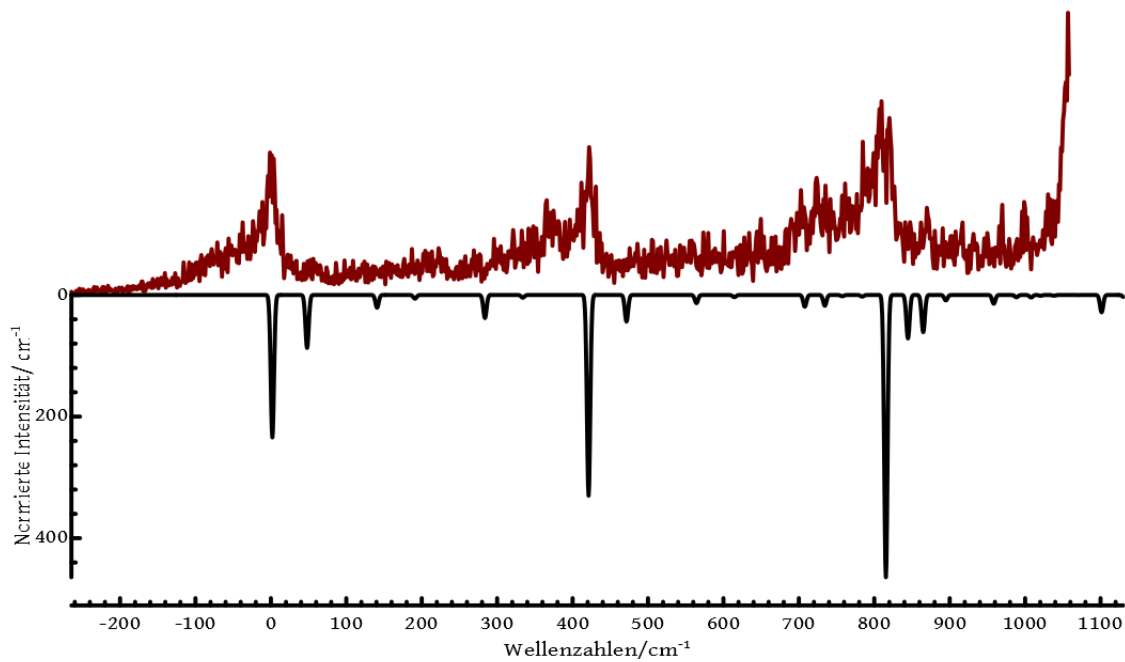


Abb. Q.1.: Simulation des ReMPI-Spektrums von *p*-Kresol. Oben in rot, gemessen. Unten in schwarz, simuliert. $T=10$ K, Peakbreite 5 cm^{-1} .

Tabelle Q.1.: Zuordnung der gemessenen Banden von *p*-Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Zuordnung | Bezeichnung | Literatur [137, 138] |
|----------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------|
| 0 | 0 | - | - |
| 53 | ν_1 | a1, Methylrotation | 3a1 |
| 186 | $\nu_1 + \nu_3$ | a1, Methylrotation + 16a | - |
| 277 | ν_3^2 | 16a ² | - |
| 421 | ν_8 | 6a | 6a |
| 475 | $\nu_1 + \nu_8$ | a1, Methylrotation + 6a | - |

Tabelle Q.1.: Zuordnung der gemessenen Banden von *p*-Kresol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Zuordnung | Bezeichnung | Literatur [137, 138] |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| 558 | $\nu_3 + \nu_8$ | 16a + 6a | - |
| 615 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_8$ | a1, Methylrotation + 16a + 6a | - |
| 703 | $\nu_3^2 + \nu_8$ | 16a ² + 6a | - |
| 735 | ν_{16} | 19a | 6a 9b |
| 807 | ν_{17} | 1 | 12 |
| 834 | ν_8^2 | 6a ² | - |
| 871 | $\nu_1 + \nu_{17}$ | a1, Methylrotation + 1 | - |
| 891 | $\nu_1 + \nu_8^2$ | a1, Methylrotation + 6a ² | - |
| 948 | $\nu_3 + \nu_{17}$ | 16a + 1 | - |

Tabelle Q.2.: Vergleich der gemessenen Banden von *p*-Kresol mit dem Anisol+*p*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\lambda/\text{ nm}$ | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------------|-------------------|------------------|-------------------------|
| 282,9 | 77,04 | 46,13 | n.z |
| 280,3 | 6,70 | 56,43 | n.z |
| 280,2 | 13,76 | 47,56 | n.z |
| 280,1 | 14,53 | 60,32 | n.z |
| 280,1 | 13,94 | 68,04 | n.z |
| 279,7 | 21,14 | 70,93 | n.z |
| 279,6 | 61,02 | 73,40 | 6a |
| 279,2 | 6,44 | 100,00 | a1, Methylrotation + 6a |
| 278,8 | 4,91 | 59,08 | n.z. |
| 278,6 | 6,22 | 37,30 | 16a + 6a |
| 278,4 | 5,06 | 25,59 | n.z |
| 277,6 | 0,86 | 36,99 | n.z. |
| 277,5 | 9,11 | 70,04 | 16a ² + 6a |
| 277,2 | 6,05 | 82,25 | 19a |
| 276,8 | 17,89 | 60,44 | n.z. |

Tabelle Q.2.: Vergleich der gemessenen Banden von *p*-Kresol mit dem Anisol+*p*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|------------------|--------------------------------------|
| 276,6 | 24,78 | 61,42 | 1 |
| 276,2 | 2,03 | 34,59 | a1, Methylrotation + 1 |
| 276,0 | 0,06 | 31,28 | a1, Methylrotation + 6a ² |
| 275,1 | 2,46 | 35,41 | n.z. |

Tabelle Q.3.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+*p*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|
| 273,0 | 52,50 | 23,34 | n.z |
| 272,8 | 80,02 | 25,39 | 3 |
| 272,6 | 60,18 | 35,17 | n.z |
| 272,5 | 75,04 | 30,29 | $\sigma_2(Me)^2$ |
| 272,2 | 49,03 | 17,75 | $\sigma_2(Me) + 10b$ |
| 272,0 | 81,26 | 22,98 | n.z. |
| 271,9 | 44,38 | 19,85 | 16a + COC-Torsion + 3 |
| 271,8 | 60,51 | 8,11 | 16a ² + $\sigma_2(Me)$ |

Tabelle Q.4.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisoldimer mit dem Anisol+*p*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ /nm | $\bar{\nu}_{exp}$ / cm ⁻¹ | $\bar{\nu}_{PGOPHER}$ / cm ⁻¹ | Beschreibung |
|---------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|
| 276,1 | 70,38 | 50,63 | $\beta_2^2 + \rho_1 + \sigma$ |
| 275,5 | 14,77 | 36,45 | n.z. |
| 275,2 | 6,72 | 53,91 | n.z. |
| 274,3 | 6,83 | 15,75 | n.z. |
| 274,0 | 0,91 | 41,46 | n.z. |
| 273,8 | 5,08 | 46,13 | n.z. |
| 273,5 | 3,93 | 57,57 | $\beta_2^2 + 4$ |

Tabelle Q.4.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisoldimer mit dem Anisol+*p*-Kresol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ/nm | $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | $\bar{\nu}_{\text{PGOPHER}}/\text{cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|---------------------|----------------------------------|---|--------------|
| 272,7 | 10,69 | 33,21 | n.z. |
| 272,5 | 10,41 | 30,29 | n.z. |
| 272,3 | 8,53 | 28,45 | n.z. |
| 271,9 | 33,28 | 19,85 | n.z. |
| 271,5 | 38,75 | 11,03 | n.z. |
| 270,9 | 20,02 | 31,48 | n.z. |
| 270,7 | 42,46 | 34,11 | n.z. |
| 270,2 | 16,77 | 31,22 | n.z. |
| 268,4 | 21,92 | 17,29 | n.z. |

R. 2,5-Xylenol Zuordnung

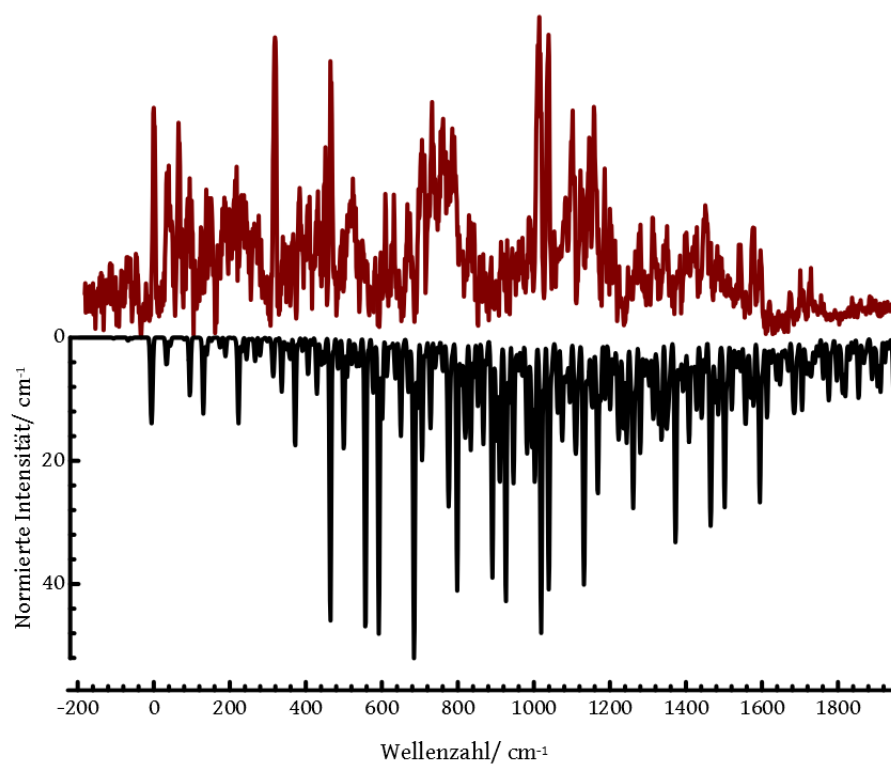


Abb. R.1.: Simulation des ReMPI-Spektrums von 2,5-Xylenol. Oben in rot, gemessen. Unten in schwarz, simuliert. Simulationstemperatur 10 K, Signalbreite 5 cm^{-1} .

Tabelle R.1.: Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|-----------------------------------|--|
| 0 | $0, \nu_1 + \nu_2, \nu_1^2$ |
| 37 | $\nu_1 + \nu_3, \nu_2 + \nu_3$ |
| 46 | $\nu_1 + \nu_4, \nu_2 + \nu_4$ |
| 93 | $\nu_1^2 + \nu_3, \nu_1 + \nu_2^2$ |
| 124 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3, \nu_1^2 + \nu_3$ |
| 138 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4, \nu_1^2 + \nu_4$ |
| 151 | ν_8 |
| 170 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4, \nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ |
| 186 | $\nu_1^2 + \nu_2^2$ |
| 215 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3, \nu_1 + \nu_2^2, \nu_3$ |
| 230 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_4, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_4$ |
| 242 | $\nu_1 + \nu_8, \nu_2 + \nu_8$ |
| 264 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_4$ |
| 276 | $\nu_{12}, \nu_3 + \nu_8$ |
| 298 | $\nu_1 + \nu_{10}, \nu_2 + \nu_{10}$ |
| 318 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7$ |
| 339 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_8, \nu_1^2 + \nu_8, 2^2 + \nu_8$ |
| 354 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_4, \nu_1 + \nu_{11}, \nu_2 + \nu_{11}$ |
| 366 | $\nu_1 + \nu_{12}, \nu_2 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_3 + \nu_7, \nu_2 + \nu_3 + \nu_7$ |
| 383 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{10},$ |
| 388 | $\nu_{15}, \nu_3 + \nu_{11}$ |

Tabelle R.1.: Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|-----------------------------------|--|
| 404 | $\nu_3 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_7, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_7$ |
| 409 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_8$ |
| 430 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_7, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_7$ |
| 436 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_6, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_6, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5, 2^2 + \nu_3 + \nu_7$ |
| 451 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{11}, \nu_1^2 + \nu_{11}, \nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_4, \nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_7, 2^2 + \nu_{11}$ |
| 466 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8$ |
| 475 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_8, \nu_1^2 + \nu_4 + \nu_8$ |
| 494 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{12}, \nu_2 + \nu_3 + \nu_{12}$ |
| 522 | $\nu_1^2, 2^2, \nu_8$ |
| 550 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8$ |
| 582 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_{12}$ |
| 597 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_4 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8$ |
| 609 | $\nu_8 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{10}, \nu_1 + \nu_3 + \nu_{15}$ |
| 632 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12}, \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12}$ |
| 644 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8$ |
| 668 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{12}$ |
| 705 | $\nu_1 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_2 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{15}$ |
| 732 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12}$ |
| 759 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{12}$ |
| 770 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{12}$ |
| 787 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_8 + \nu_{12}, 2^2 + \nu_8 + \nu_{12}$ |

Tabelle R.1.: Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|-----------------------------------|--|
| 804 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{12}, \nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_5 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5 + \nu_{12}$ |
| 833 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 857 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$ |
| 866 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_7 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_8$ |
| 886 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_7 + \nu_{12}$ |
| 914 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{11} + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_{11} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{15}$ |
| 931 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 942 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 959 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_7 + \nu_{12}$ |
| 969 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 989 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1013 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 1037 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1053 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_{11} + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_4 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1083 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_3 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1103 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 1125 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1144 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 1159 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1189 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$ |
| 1201 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}$ |

Tabelle R.1.: Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|-----------------------------------|--|
| 1212 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1224 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1249 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1278 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 1290 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{10} + \nu_{12}$ |
| 1300 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1313 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1346 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1384 | $\nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1399 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1423 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_8 + \nu_{11} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1451 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1464 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1481 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1490 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1515 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1576 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1557 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1541 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1596 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1619 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |

Tabelle R.1.: Zuordnung der gemessenen Banden 2,5-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{ cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|-----------------------------------|--|
| 1635 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1643 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1653 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1664 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1674 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1701 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1727 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1738 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1755 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 1792 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 1807 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |

Tabelle R.2.: Vergleich der gemessenen Banden von 2,5-Xylenol mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int. (Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|-------------------|---|
| 280,1 | 69 | 61 | 0 |
| 278,9 | 39 | 52 | ν_8 |
| 278,5 | 35 | 57 | $\nu_1^2 + \nu_2^2$ |
| 278,4 | 49 | 65 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3, \nu_1 + \nu_2^2, \nu_3$ |
| 278,3 | 40 | 67 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_4, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_4$ |
| 278,2 | 38 | 62 | $\nu_1 + \nu_8, \nu_2 + \nu_8$ |
| 277,4 | 26 | 57 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_8, \nu_1^2 + \nu_8, 2^2 + \nu_8$ |
| 277,3 | 22 | 59 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_4, \nu_1 + \nu_{11}, \nu_2 + \nu_{11}$ |
| 276,1 | 38 | 90 | $\nu_1^2, 2^2, \nu_8$ |
| 275,8 | 24 | 84 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8$ |
| 274,6 | 58 | 83 | $\nu_1 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_2 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{15}$ |
| 274,4 | 71 | 60 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{12}$ |
| 274,2 | 65 | 57 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{12}$ |
| 274,0 | 62 | 66 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_8 + \nu_{12}, 2^2 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 273,4 | 20 | 68 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_7 + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_8$ |
| 271,7 | 68 | 67 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 271,5 | 48 | 71 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{12}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 271,0 | 35 | 71 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2^2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 270,4 | 30 | 96 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_8 + \nu_{12}$ |
| 269,3 | 29 | 89 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_8 + \nu_{11} + \nu_{12}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}$ |

Tabelle R.2.: Vergleich der gemessenen Banden von 2,5-Xylenol mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int. (Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|-------------------|--|
| 269,0 | 23 | 96 | $\nu_1^2 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1^2 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{11} + \nu_{12}$ |
| 267,5 | 7 | 68 | $\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{12} + \nu_{15}$ |
| 266,9 | 6 | 85 | $\nu_1 + \nu_2 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12} + \nu_{15}, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_8 + \nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{12}$ |

Tabelle R.3.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int.(Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|------------------|--------------|
| 271,4 | 1 | 64 | n.z |
| 270,9 | 50 | 73 | n.z |
| 270,6 | 13 | 94 | n.z |

Tabelle R.4.: Vergleich der gemessenen Banden vom Anisoldimer mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int. (Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| 276,1 | 70 | 89 | $\beta^2 + \rho_1 + \sigma$ |
| 275,9 | 22 | 83 | n.z. |
| 275,6 | 16 | 76 | n.z. |
| 275,5 | 14 | 87 | n.z. |
| 275,3 | 8 | 77 | n.z. |
| 274,8 | 0 | 76 | n.z. |
| 274,0 | 1 | 76 | n.z. |
| 273,8 | 2 | 63 | n.z. |
| 273,5 | 3 | 59 | n.z. |
| 273,4 | 7 | 58 | n.z. |
| 273,2 | 1 | 57 | $\beta^2 + 4$ |
| 272,9 | 2 | 61 | $\beta^2 + \rho_1 + 4$ |
| 271,7 | 25 | 63 | n.z. |
| 270,9 | 20 | 64 | n.z. |
| 270,7 | 42 | 93 | n.z. |
| 270,4 | 31 | 85 | n.z. |
| 269,9 | 20 | 75 | n.z. |
| 269,8 | 31 | 78 | n.z. |
| 269,4 | 100 | 77 | n.z. |
| 269,1 | 56 | 89 | n.z. |
| 269,0 | 44 | 89 | n.z. |

Tabelle R.4.: Vergleich der gemessenen Banden vom Anisoldimer mit dem Anisol+2,5-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int. (Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|-------------------|--------------|
| 268,6 | 41 | 89 | n.z. |

S. 2,4-Xylenol Zuordnung

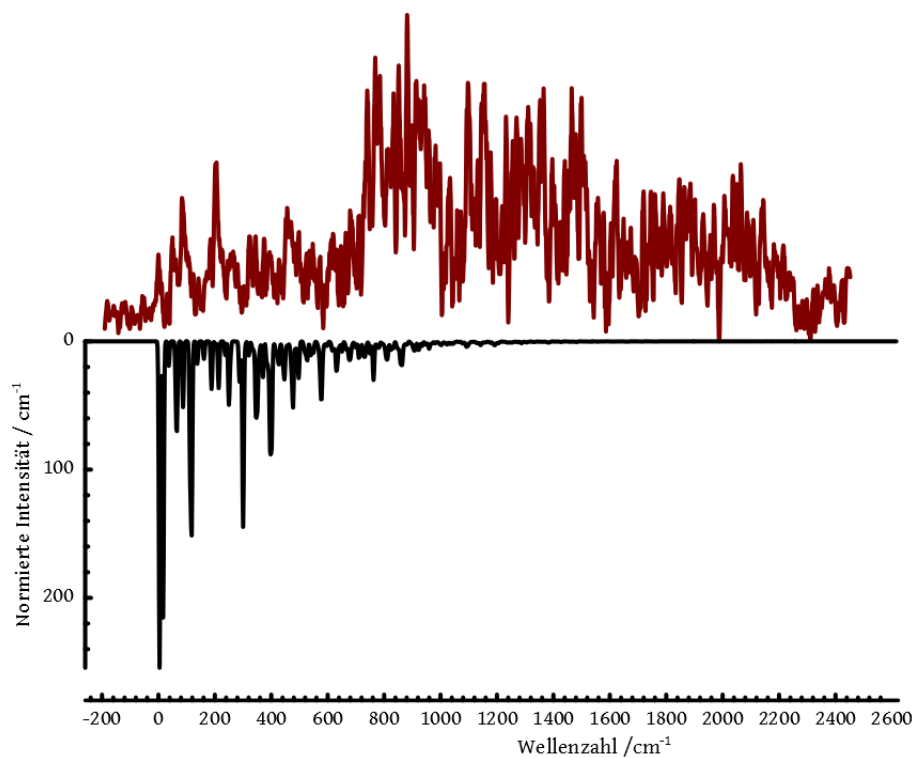


Abb. S.1.: Simulation des ReMPI-Spektrums von 2,4-Xylenol. Oben in rot, gemessen. Unten in schwarz, simuliert. Simulationstemperatur 20 K, Signalbreite 6 cm^{-1} .

Tabelle S.1.: Zuordnung der gemessenen Banden 2,4-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp} / \text{cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|------------------------------------|-----------------|
| 0 | 0 |
| 11 | ν_3 |
| 31 | ν_1 |
| 61 | ν_4 |
| 84 | $\nu_1 + \nu_3$ |

Tabelle S.1.: Zuordnung der gemessenen Banden 2,4-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|----------------------------------|------------------------------------|
| 108 | $\nu_2 + \nu_3$ |
| 123 | $\nu_3 + \nu_4$ |
| 137 | $\nu_1 + \nu_4$ |
| 167 | $\nu_2 + \nu_4$ |
| 185 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ |
| 203 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ |
| 226 | ν_6 |
| 247 | ν_7 |
| 291 | $\nu_3 + \nu_6$ |
| 324 | $\nu_1 + \nu_8$ |
| 332 | $\nu_4 + \nu_6$ |
| 344 | $\nu_3 + \nu_8$ |
| 357 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_5$ |
| 374 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_7$ |
| 389 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_7$ |
| 399 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_7$ |
| 411 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_7$ |
| 428 | ν_{11} |
| 449 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_8$ |
| 483 | $\nu_3 + \nu_{11}$ |
| 497 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_7$ |
| 524 | $\nu_4 + \nu_{11}$ |
| 536 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8$ |
| 547 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{11}$ |
| 572 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_{11}$ |
| 591 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_{11}$ |
| 609 | $\nu_3 + \nu_6 + \nu_8$ |
| 617 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_5 + \nu_7$ |
| 647 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{11}$ |

Tabelle S.1.: Zuordnung der gemessenen Banden 2,4-Xylenol im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| $\bar{\nu}_{exp}/\text{cm}^{-1}$ | Beschreibung |
|----------------------------------|---|
| 664 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_6 + \nu_7$ |
| 679 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{11}$ |
| 683 | $\nu_3 + \nu_7 + \nu_9$ |
| 697 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_8$ |
| 710 | $\nu_7 + \nu_{11}, \nu_2 + \nu_3 + \nu_6 + \nu_8$ |
| 729 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_7 + \nu_8$ |
| 753 | $\nu_3 + \nu_6 + \nu_{11}$ |
| 768 | $\nu_3 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 812 | $\nu_3 + \nu_8 + \nu_{11}$ |
| 832 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 851 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 858 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 865 | $\nu_1 + \nu_4 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 898 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 913 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{13}$ |
| 922 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 942 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_6 + \nu_{11}$ |
| 957 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 969 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_5 + \nu_7 + \nu_8$ |
| 982 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{11}$ |
| 996 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + \nu_{11}$ |
| 1021 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8 + 1\nu_2$ |
| 1033 | $\nu_3 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 1093 | $\nu_3 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{11}$ |

Tabelle S.2.: Vergleich der gemessenen Banden von 2,4-Xylenol mit dem Anisol+2,4-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int. (Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| 283,1 | 19 | 70 | $\nu_1 + \nu_3$ |
| 282,9 | 10 | 66 | $\nu_2 + \nu_3$ |
| 281,8 | 100 | 64 | ν_7 |
| 281,7 | 11 | 62 | n.z |
| 281,0 | 14 | 62 | $\nu_3 + \nu_8$ |
| 280,9 | 8 | 67 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_5$ |
| 280,6 | 11 | 74 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_7$ |
| 280,2 | 16 | 85 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_8$ |
| 280,1 | 16 | 95 | n.z |
| 280,0 | 12 | 79 | $\nu_3 + \nu_{11}$ |
| 279,6 | 11 | 100 | $\nu_4 + \nu_{11}$ |
| 279,5 | 12 | 91 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_8$ |
| 279,2 | 11 | 77 | $\nu_3 + \nu_4 + \nu_{11}$ |
| 278,7 | 12 | 81 | $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_{11}$ |
| 278,5 | 14 | 76 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_6 + \nu_7$ |
| 276,7 | 30 | 84 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{11}$ |
| 276,6 | 37 | 71 | $\nu_2 + \nu_3 + \nu_7 + \nu_{13}$ |
| 275,6 | 21 | 90 | n.z |
| 275,0 | 25 | 71 | n.z |
| 274,9 | 34 | 71 | n.z |
| 274,3 | 18 | 65 | n.z |
| 273,7 | 24 | 73 | n.z |
| 273,6 | 33 | 75 | n.z |
| 273,3 | 34 | 68 | n.z |
| 273,0 | 25 | 77 | n.z |
| 272,8 | 16 | 69 | n.z |
| 272,4 | 29 | 70 | n.z |
| 272,1 | 26 | 78 | n.z |
| 271,6 | 17 | 57 | n.z |

Tabelle S.2.: Vergleich der gemessenen Banden von 2,4-Xylenol mit dem Anisol+2,4-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int. (Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|-------------------|--------------|
| 271,0 | 13 | 68 | n.z |
| 270,9 | 15 | 59 | n.z |
| 270,6 | 20 | 62 | n.z |
| 270,3 | 20 | 69 | n.z |
| 270,1 | 15 | 63 | n.z |
| 269,0 | 17 | 68 | n.z |
| 268,9 | 14 | 68 | n.z |
| 268,1 | 25 | 67 | n.z |
| 267,9 | 17 | 64 | n.z |
| 267,2 | 13 | 65 | n.z |
| 267,1 | 10 | 68 | n.z |
| 267,0 | 12 | 69 | n.z |
| 267,2 | 13 | 65 | n.z |
| 266,8 | 8 | 71 | n.z |
| 266,0 | 6 | 68 | n.z |
| 265,5 | 7 | 67 | n.z |

Tabelle S.3.: Vergleich der gemessenen Banden von Anisol mit dem Anisol+2,4-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int. (Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| 272,7 | 33 | 66 | O—CH ₃ -Torsion |
| 272,6 | 34 | 71 | n.z. |
| 272,5 | 58 | 61 | $\sigma_2(Me)^2$ |
| 272,0 | 69 | 67 | $\sigma_2(Me) + 10b$ |
| 271,9 | 8 | 65 | 16a + COC-Torsion + 3 |
| 271,8 | 35 | 51 | $16a^2 + \sigma_2(Me) + 4$ |
| 271,0 | 72 | 68 | 6a |
| 270,9 | 48 | 58 | $16a^2 + C—O—C$ -Biegung |

Tabelle S.4.: Vergleich der gemessenen Banden vom Anisoldimer mit dem Anisol+2,4-Xylenol-Cluster im 1C2P-ReMPI-Spektrum.

| λ / nm | Int. (Monomer)/ % | Int. (Cluster)/ % | Beschreibung |
|----------------|-------------------|-------------------|--------------------------|
| 275,3 | 8 | 83 | n.z |
| 275,1 | 1 | 97 | n.z |
| 275,1 | 1 | 88 | n.z |
| 274,8 | 0 | 82 | n.z |
| 274,7 | 0 | 72 | n.z |
| 274,3 | 7 | 76 | n.z |
| 273,4 | 6 | 76 | n.z |
| 273,2 | 2 | 88 | $\beta_2^2 + 4$ |
| 272,9 | 3 | 89 | $\beta_2^2 + \rho_1 + 4$ |
| 272,7 | 11 | 75 | n.z |
| 272,1 | 10 | 91 | n.z |
| 271,9 | 34 | 67 | n.z |
| 270,7 | 43 | 77 | n.z |
| 270,6 | 44 | 72 | n.z |
| 270,4 | 32 | 84 | n.z |
| 270,0 | 23 | 82 | n.z |
| 269,7 | 31 | 77 | n.z |
| 269,1 | 56 | 79 | n.z |
| 268,4 | 22 | 83 | n.z |

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die mich während dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Herrn Prof. Dr. J. Grottemeyer danke ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der erforderlichen Gerätschaften und die Möglichkeit, dass ich unter seiner Betreuung diese Arbeit durchführen konnte.

Bei Herrn Prof. Dr. B. Hartke möchte ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr. Tassilo Muskat dafür, mir den Umgang mit Lasern nahegebracht zu haben, sowie für seine Ratschläge und Hilfestellungen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit, fachliche Diskussionen und die kritische Begutachtung dieser Arbeit. Insbesondere danke ich Claus Gernert, Heiko Bannick, Sarah Seulen und Jonathan Peters für das angenehme Arbeitsklima im Büro und Sascha Krüger für die Ratschläge und Tipps bei der Justierung des Lasers und die Einführung in die Vorgehensweise für die quantenmechanischen Berechnungen der Zustände. Für technische Hilfestellung danke ich der technischen Abteilung Uwe Eggers, Michael Karstens, Kerstin Stolschewski und Klaus Warns und den Mitgliedern der Institutswerkstatt.

Nicht zu vergessen sind die Menschen außerhalb des Instituts, die stets geduldig mit mir waren, mich bei Bedarf aufmunterten und auch Monate der Funkstille nicht übernahmen. Dazu gehören im speziellen meine Familie und Roman Streng, die mir auch in schwierigen Situationen Rückhalt gegeben haben.

Erklärung der Urheberschaft

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift